

**Silicium-basierte Nanokomposite als Anodenmaterialien für  
Lithium-Ionen-Batterien**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften,  
Abteilung Maschinenbau und Verfahrenstechnik der  
Universität Duisburg-Essen  
zur Erlangung des akademischen Grades

einer

Doktorin der Ingenieurwissenschaften

Dr.-Ing.

genehmigte Dissertation

von

Malin Kummer  
aus  
Duisburg

Gutachter: Prof. Dr. Christof Schulz  
Prof. Dr. Gerhard Sextl  
Tag der mündlichen Prüfung: 14.01.2016



## Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung und Charakterisierung von zwei auf Siliciumnanopartikeln basierenden Kompositstypen, die als neuartige Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien getestet wurden. Ziel war es, eine höhere Kapazität bzw. Energiedichte gegenüber herkömmlichen Materialien zu erzielen.

Auf Grund seiner hohen Kapazität für die Aufnahme von Lithium-Ionen ist Silicium das vielversprechendste Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien. Mit der hohen Kapazität ist jedoch eine Herausforderung verbunden, die durch eine große Volumenausdehnung von bis zu 300% während des Lade- bzw. Entladevorgangs hervorgerufen wird. Durch diese mechanische Belastung kann es zum Zerfall der Elektrode kommen, woraus ein schlechtes Zyklenverhalten resultiert. Um das Zyklenverhalten zu verbessern und gleichzeitig eine hohe Kapazität beizubehalten, wird zum einen Silicium in Form von Nanopartikeln benötigt, die zum anderen langfristig stabil kontaktiert werden müssen. In dieser Arbeit wurden Siliciumnanopartikel in zwei unterschiedliche Matrixmaterialien eingearbeitet, die die Expansion puffern bzw. verringern und gleichzeitig durch ihre Leitfähigkeit den Elektronentransport innerhalb der Elektrode gewährleisten sollen.

Zum einen handelt es sich dabei um ein Si/C-Komposit, das sich dadurch auszeichnet, dass es eine poröse Kohlenstoffmatrix beinhaltet. Zum anderen wurden Si/PANI-Komposite hergestellt und untersucht, bei denen Polyanilin als leitfähiges Polymer die elektrische Anbindung der Partikel gewährleisten soll.

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass im Fall des Si/C-Komposits eine poröse Kohlenstoffstruktur synthetisiert werden konnte, in der die Siliciumnanopartikel eingeschlossen vorliegen. Die Charakterisierung der Si/PANI-Komposite beweist, dass es im Fall des Komposits mit hohem Polymeranteil möglich war, die Siliciumnanopartikel homogen mit Polyanilin zu ummanteln. Alle Komposite wiesen bei elektrochemischen Untersuchungen eine höhere Kapazität als herkömmliche Anodenmaterialien und ein deutlich verbessertes Zyklenverhalten gegenüber reinen Siliciumnanopartikeln auf.

## Abstract

This thesis comprises the synthesis and characterization of two composite types based on silicon nanoparticles which were tested as new anode materials for lithium-ion batteries. It was intended to achieve a higher capacity or rather a higher energy density compared to other conventionally used anode materials.

Due to its high lithium storage capacity, silicon is a promising anode material for lithium-ion batteries. This high specific capacity is associated with a challenge which originates from a high volume expansion of about 300% during lithiation and delithiation that may lead to mechanical disintegration of the electrode and poor cycle life. To improve the cycling behavior and maintain a high capacity simultaneously, firstly silicon in form of nanoparticles is needed, that is secondly electrically connected with long-term stability. In this thesis, silicon nanoparticles were combined with two different matrix materials that should buffer or limit the expansion while ensuring electron transport in the electrode by their own conductivity.

On the one hand a Si/C composite that is characterized by a porous carbon matrix was manufactured. On the other hand two Si/PANI composites were prepared and analyzed, in which polyaniline as a conducting polymer should ensure the electrical connection of the particles.

In case of the Si/C composite the results show that a porous carbon matrix imbedding silicon nanoparticles could be obtained. Regarding the Si/PANI composite measurements exhibit a homogenous polymer coating on the silicon nanoparticles in case of the composite with a high amount of polyaniline. During electrochemical testing all composites show not only a higher capacity than traditionally used anode materials but also a significantly improved cycling behavior compared to pure silicon nanoparticles.

# Inhalt

1. Einleitung und Motivation .....	1
1.1 Nutzenbetrachtung .....	4
2. Grundlagen der Lithium-Ionen-Batterie .....	6
2.1 Anode .....	9
2.1.1 Silicium als Anodenmaterial .....	10
2.1.1.1 Nanoskaliges Silcium .....	12
2.2 Solid-Elektrolyte Interphase .....	16
2.3 Additive zur SEI-Bildung .....	19
2.3.1 Additive für Siliciumanoden .....	19
2.4 Binder .....	22
2.5 Begriffserklärungen und Beurteilungskriterien .....	25
2.5.1 Coulomb-Effizienz .....	25
2.5.2 C-Rate .....	25
2.5.3 Zelleben/Entladungstiefe .....	26
3. Methoden der Charakterisierung .....	27
3.1 Röntgenstrukturanalyse (XRD) .....	27
3.2 Elektronenmikroskopie .....	29
3.2.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM/HR-TEM) .....	29
3.3 Verbrennungsanalysen .....	30
3.3.1 Thermogravimetrische Analyse .....	30
3.3.2 CHNS-Analyse .....	31
3.4 Fourier-Transformation Infrarot Spektroskopie (FTIR) .....	31
3.5 Dynamische Lichtstreuung (DLS) .....	33
3.6 BET-Methode .....	34

3.7	Cyclovoltammetrie .....	35
4.	Konzepte der synthetisierten Komposit-Typen .....	38
4.1	Si/C-Komposit .....	39
4.2	Si/PANI-Komposit.....	41
5.	Synthese .....	42
5.1	Siliciumnanopartikel.....	42
5.2	Si/C-Komposit .....	45
5.3	Si/PANI-Komposit.....	53
5.4	Elektrodenpreparation .....	55
6.	Ergebnisse und Diskussion .....	58
6.1	Siliciumnanopartikel.....	58
6.1.1	Spektroskopische Untersuchungen .....	58
6.1.2	Elektronenmikroskopische Aufnahmen.....	59
6.1.3	Partikelgrößenbestimmung .....	60
6.1.4	Bestimmung der BET-Oberfläche und der resultierenden Partikelgröße ...	62
6.1.5	Röntgenstrukturanalyse .....	63
6.1.6	Elektrochemische Charakterisierung .....	65
6.2	Si/C-Komposit .....	69
6.2.1	Spektroskopische Untersuchungen .....	69
6.2.2	Elektronenmikroskopische Aufnahmen.....	71
6.2.3	Partikelgrößenbestimmung .....	73
6.2.4	Bestimmung der BET-Oberfläche und der Porosität .....	73
6.2.5	Röntgenstrukturanalyse .....	76
6.2.6	Untersuchung der vorhandenen Elemente .....	77
6.2.7	Elektrochemische Charakterisierung .....	78
6.3	Si/PANI-Komposit.....	82

6.3.1	Si/PANI-Komposit Probe 56.....	82
6.3.1.1	Thermogravimetrie .....	82
6.3.1.2	Elektrochemische Charakterisierung.....	83
6.3.2	Si/PANI-Komposit Probe 58.....	85
6.3.2.1	Elektronenmikroskopische Aufnahmen .....	85
6.3.2.2	Partikelgrößenbestimmung.....	87
6.3.2.3	Bestimmung der BET-Oberfläche und der Porosität .....	88
6.3.2.4	Spektroskopische Untersuchungen.....	89
6.3.2.5	Röntgenstrukturanalyse .....	90
6.3.2.6	Thermogravimetrie .....	91
6.3.2.7	Leitfähigkeitsmessungen.....	92
6.3.2.8	Elektrochemische Charakterisierung .....	95
7.	Zusammenfassung und Ausblick.....	99
8.	Literatur .....	102
9.	Anhang.....	XI
9.1	BET-Messung von Siliciumnanopartikeln (HW).....	XI
9.2	BET-Messung des Si/C-Komposits .....	XII
9.3	BET-Messung des Si/PANI-Komposits.....	XIV
9.4	BET-Messung von Polyanilin.....	XVII
9.5	DLS von ungemahlene Siliciumnanopartikeln .....	XX
9.6	DLS von gemahlene Siliciumnanopartikeln .....	XXI
9.7	DLS von ungemahlenem Si/PANI-Komposit .....	XXII
9.8	DLS von gemahlene Si/PANI-Komposit (0,3 mm Kugel) .....	XXIII
9.9	DLS von gemahlen Si/PANI-Komposit (0,1 mm Kugeln) .....	XXIV
9.10	DLS von gemahlen Si/PANI-Komposit (0,05 mm Kugeln).....	XXV
9.11	Elementaranalyse .....	XXVI

Danksagung .....	XXVII
Publikationen .....	XXVIII
Lebenslauf .....	XXIX



## Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
AE	Arbeitselektrode
AG	Arbeitsgruppe
AIBN	Azobisisobutylnitril
BET-Methode	Methode nach Brunauer, Emmett und Teller
CMC	Carboxymethylcellulose
CV	Cyklovoltammogramm
DEC	Diethylcarbonat
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMC	Dimethylcarbonat
DOD	Depth of Discharge
EC	Ethylencarbonat
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FEC	Fluorethylencarbonat
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
GE	Gegenelektrode
HMDS	Hexamethyldisilazan
HR-TEM	Hochauflösendes TEM
IVG	Institut für Verbrennung und Gasdynamik
KPG	Kerngezogenes Präzisions-Glasgerät
n-dotiert	Negativ dotiert
NMC	Nickel-Mangan-Cobalt
NMP	n-Methyl-2-pyrrolidon
NTC	Negativer Temperatur Koeffizient (Heißleiter)

PAA	Polyacrylsäure
PANI	Polyanilin
PDI	Polydispersitätsindex
p-dotiert	Positiv dotiert
PVDF	Polyvinylfluoriden
RE	Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SBR	Styrene Butadiene Rubber
SEI	Solid Electrolyte Interphase
SLMP	Stabilisiertes Lithiummetallpulver
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TMSCl	Trimethylsilylchlorid
VC	Vinylencarbonat
XRD	Röntgenstrukturanalyse

## Physikalische Zeichen

$\rho$	Dichte	$\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right]$
$\eta$	Viskosität	$[\text{Pa s}]$
$D$	Diffusionskoeffizient	$[\text{m}^2 \text{s}]$
$I$	Strom	$[\text{A}]$
$U$	Spannung	$[\text{V}]$
$Q$	Ladungsmenge	$[\text{C}]$
$\nu$	Frequenz	$\left[\frac{1}{\text{s}}\right]$
$\bar{\nu}$	Wellenzahl	$[\text{cm}^{-1}]$
$\lambda$	Wellenlänge	$[\text{m}]$
$T$	Temperatur	$[\text{K}]$
$m$	Masse	$[\text{kg}]$
$t$	Zeit	$[\text{s}]$
$V$	Volumen	$[\text{m}^3]$
$v$	Vorschubspannung/ Scanrate	$\left[\frac{\text{V}}{\text{s}}\right]$
$\sigma$	Leitfähigkeit	$\left[\frac{1}{\Omega \text{m}}\right]$
$p$	Druck	$[\text{Pa}]$
$C$	spezifische Kapazität	$\left[\frac{\text{Ah}}{\text{g}}\right]$
$V_{\text{m}}$	molares Volumen	$\left[\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}\right]$
$v$	Geschwindigkeit	$\left[\frac{\text{m}}{\text{s}}\right]$

## Konstanten

$c$	Lichtgeschwindigkeit	$2,99 \times 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}$
$R$	ideale Gaskonstante	$8,31 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$
$N_A$	Avogadro-Konstante	$6,02 \times 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$
$k$	Boltzmannkonstante	$1,38 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$

# 1. Einleitung und Motivation

Eine große wissenschaftliche Erkenntnis zu Beginn des 19. Jahrhunderts war die Entdeckung, dass elektrochemische Prozesse erlauben, chemische in elektrische Energie umzuwandeln. Die daraus entwickelten Batteriesysteme sind somit als die ersten elektrochemischen Energiespeicher zu sehen. Sie ermöglichen die Nutzung von mobilen Geräten, die im heutigen Alltag unverzichtbar geworden sind. Unter den verschiedenen Batteriemodellen hat sich die Lithium-Ionen-Batterie als das meist verwendete Energiespeichersystem für tragbare Geräte (z.B. Mobiltelefone) durchgesetzt. Wegen ständig steigender Anforderungen von immer kleineren und leistungsfähigeren mobilen Geräten muss die Lithium-Ionen-Batterie fortlaufend weiter optimiert werden. Aufgrund ihrer hohen Energiedichte ist die Lithium-Ionen-Batterie neben der Verwendung in tragbaren Geräten dafür prädestiniert, auch in modernen Elektroautos Anwendung zu finden. Um mit Elektroautos jedoch akzeptable Reichweiten erzielen zu können, ist es erforderlich, weiter an Leistungsdichte und Kapazität der Batterie zu arbeiten. Für leistungsstärkere Batterien werden vor allem verbesserte elektrochemische Aktivmaterialien für Kathoden und Anoden benötigt. Ebenso ist es notwendig, Elektrolyte zu finden, die in der Lage sind, eine dauerhafte und stabile Elektrode/Elektrolyt-Grenzschicht aufzubauen [1, 2].

In Abb. 1 ist eine Prognose für die zu erwartende Anzahl an Elektrofahrzeugen in Deutschland dargestellt. Bis 2020 soll die Anzahl der elektrischen Bestandsfahrzeuge eine Million betragen. Wenn man die Hochrechnungen der Experten der nationalen Plattform für Elektromobilität zu Grunde legt, werden davon bis 2020 jährlich durchschnittlich 45% rein batterieelektrische Fahrzeuge (BEV), 50% Plug-in-Hybrid-Fahrzeuge (PHEV) beziehungsweise Elektrofahrzeuge mit Range Extender-Lösungen (REEV) sowie 5% PHEV-Nutzfahrzeuge (NFZ) erwartet. Da diese Analyse die wahrscheinliche Technologieentwicklung sowie die Erwartungen der Strategie- und Vertriebsbereiche der beteiligten Automobilhersteller berücksichtigt, ist diese Entwicklung des Marktes durchaus plausibel [3].

Aufgrund seiner extrem hohen spezifischen elektrischen Speicherkapazität von  $4200 \text{ mAh g}^{-1}$  wäre Silicium prinzipiell das perfekte Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien. Es kann Lithium ohne hohen Potenzialverlust in großen Mengen reversibel ein-

lagern. Leider sind reine Siliciumanoden nicht stabil, da es durch die Aufnahme und Abgabe von Lithium-Ionen während des Lade- und Entladevorgangs zu extremen Volumenveränderungen des Materials von bis zu 300% kommt [4].

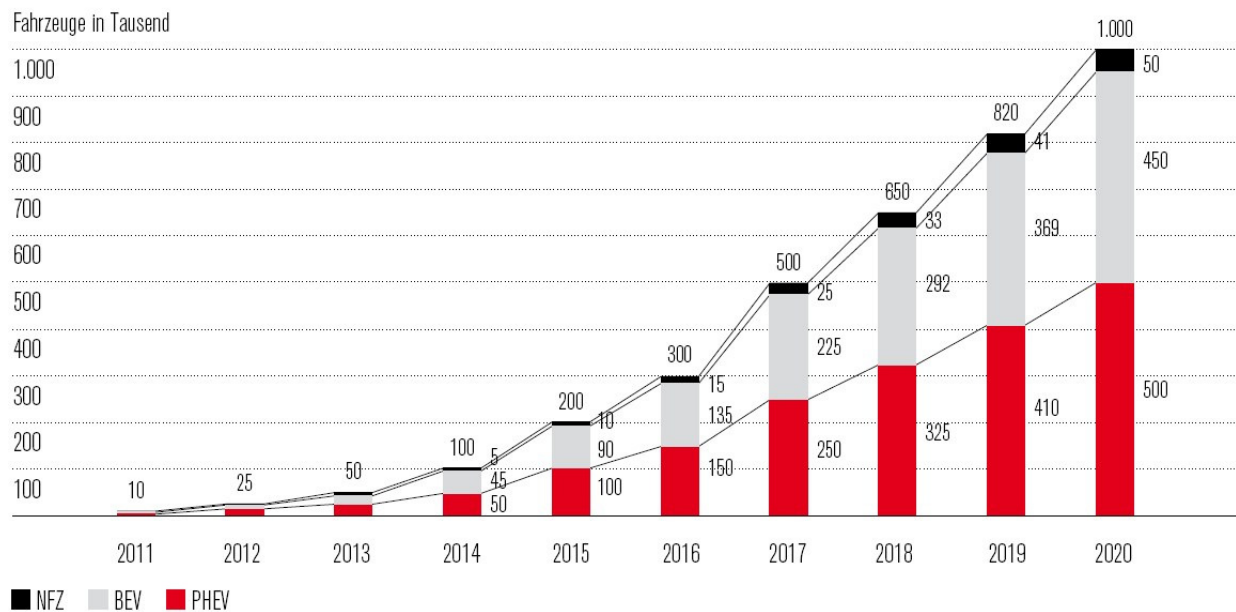


Abb. 1: Entwicklungsprognose des Marktes für Elektromobilität in Deutschland [3]

Der durch die Expansion entstehende mechanische Stress resultiert schon nach wenigen Zyklen in einer mechanischen Zerstörung des Elektrodenmaterials und somit zu dessen Ablösung vom Ableiter, was wiederum zum Verlust des elektrischen Kontaktes führt. Ein Zyklus entspricht der Gesamtheit eines Lade- und Entladevorgangs. Aus diesem Grund wird Silicium noch nicht kommerziell in Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt [4-6]. Untersuchungen von Graetz et al. [7] bewiesen, dass das Zyklenverhalten, sprich die Veränderung der Kapazität über mehrere Zyklen, von Siliciumnanopartikeln wesentlich besser ist als das von metallurgischem Silicium, jedoch muss auch dieses im Hinblick auf die Verwendung in Batteriesystemen noch verbessert werden. Der vielversprechendste Ansatz, aus Silicium ein nutzbares Anodenmaterial zu entwickeln, ist die Verwendung von Siliciumnanopartikeln in Kombination mit einem leitfähigen Matrixmaterial, hierbei spricht man von Kompositen [4, 8]. Neben der elektrischen Anbindung sollten die Komposite eine Ausdehnung von Siliciumnanopartikeln ermöglichen, ohne dass die Struktur der stabilisierenden Matrix mechanisch zerstört wird.

In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Komposit-Arten hergestellt. In beiden Kompositen sind die Siliciumpartikel von einem leitfähigen Matrixmaterial umgeben, um die Volumenänderungen von Silicium bei der Aufnahme von Lithium-Ionen aufzufangen. Für das erste Komposit (Si/C-Komposit) wurden Siliciumnanopartikel in eine organische Matrix eingearbeitet, welche in weiteren Schritten pyrolysiert wurde, um letztendlich eine poröse und gleichzeitig leitfähige Kohlenstoffmatrix zu erhalten, in der die Siliciumnanopartikel eingeschlossen sind. Die Porosität der Matrix ist wichtig, um sowohl die Einlagerung der Siliciumpartikel als auch den Transport von Lithium-Ionen innerhalb der Anode zu gewährleisten. Ebenso sollen Siliciumpartikel sich in den Poren ausdehnen können, ohne dabei die äußere Matrix zu zerstören.

Zur Herstellung des zweiten Komposits (Si/PANI) ist leitfähiges Polyanilin in einer Siliciumnanopartikel-Dispersion synthetisiert und in einem anschließenden Mahlprozess verarbeitet worden. Dabei sollten die Siliciumpartikel komplett von leitfähigem Polymer ummantelt vorliegen und das Si/PANI-Komposit sich durch die Flexibilität des Polymers der Volumenausdehnung des Siliciums anpassen können [9].

## 1.1 Nutzenbetrachtung

Im Zusammenhang mit der Verwendung neuer Materialien sollen die Komposite bzw. die Siliciumnanopartikel mit Blick auf eine mögliche spätere Nutzung in Anoden in diesem Kapitel bewertet werden.

Silicium-basierte Anodenmaterialien besitzen eine höhere Kapazität als die heutzutage eingesetzten Graphite. Wichtig ist in diesem Zusammenhang aber die Frage, welchen Einfluss die Kapazitätssteigerung der Anode auf die Gesamtkapazität der Zelle hat. Im Folgenden wird dazu eine Beispielrechnung von Kasavajjula et al. [4] betrachtet. Ausgehend von zwei verschiedenen Kathodenmaterialien ( $C_{\text{Kathode1}} = 140 \text{ mAh g}^{-1}$  und  $C_{\text{Kathode2}} = 200 \text{ mAh g}^{-1}$ ) in einer 18650 Zelle, ist unter Berücksichtigung aller Zellkomponenten die spezifische Gesamtkapazität in Abhängigkeit der spezifischen Anodenkapazität dargestellt, siehe Abb. 2. Ein Standardanodengraphit besitzt eine Kapazität von ca.  $300 \text{ mAh g}^{-1}$  und wird in Abb. 2 durch eine hellgrüne Linie markiert. Die Gesamtkapazität einer Zelle mit einer Graphitanode und Kathode 1 beträgt  $55 \text{ mAh g}^{-1}$ . Da die Kurven der beiden Kathodenmaterialien ab einer Anodenkapazität von  $300 \text{ mAh g}^{-1}$  parallel verlaufen, ist der tendenzielle Unterschied zwischen beiden vernachlässigbar klein. Geht man davon aus, dass mit Silicium-basierten Anodenmaterialien eine spezifische Anodenkapazität von ca.  $600 \text{ mAh g}^{-1}$  (rote Markierung) erreicht werden kann, ließe sich eine Steigerung der Gesamtkapazität von 11% erzielen. Die Gesamtkapazität der Zelle mit einer Silicium-basierten Anode und Kathode 1 würde dann  $61 \text{ mAh g}^{-1}$  betragen. Die Abbildung verdeutlicht, dass es für die Verbesserung der Gesamtkapazität von Lithium-Ionen-Batterien wichtig ist, Graphitanoden durch Anoden mit höherer Kapazität zu ersetzen. Ebenso zeigt die Beispielrechnung, dass selbst Anodenmaterialien mit einer gering verbesserten Anodenkapazität die Gesamtkapazität der Zelle signifikant erhöhen können. Eine 11%ige Steigerung der Kapazität würde eine Steigerung der Reichweite eines Elektroautos von 350 auf fast 400 km mit sich bringen und der Akku eines Mobiltelefons könnte bei einer Steigerung um 11% ca. 53 h statt 48 h lang halten.

Ein Einwand gegen Silicium-basierte Anoden ist der vermeintlich höhere Preis für Silicium im Vergleich zu den eher günstigen Anodengraphiten (ca. 5–20 \$/kg) [10]. Wie die obere Berechnung bestätigt, ist es allerdings nicht nötig, dass eine Silicium-basierte Anode zu hundert Prozent aus Silicium besteht. Für eine 11% Steigerung der Gesamtkapazität auf



61 mAh g<sup>-1</sup> reicht es beispielsweise aus, wenn in etwa 15% der Anode aus Silicium (theoretische Kapazität 4200 mAh g<sup>-1</sup>) bestehen. Der sinkende Siliciumpreis [11] bekräftigt zudem ein realistisches Potenzial, Graphitanoden in Zukunft durch Silicium-basierte Anoden ersetzen zu können.

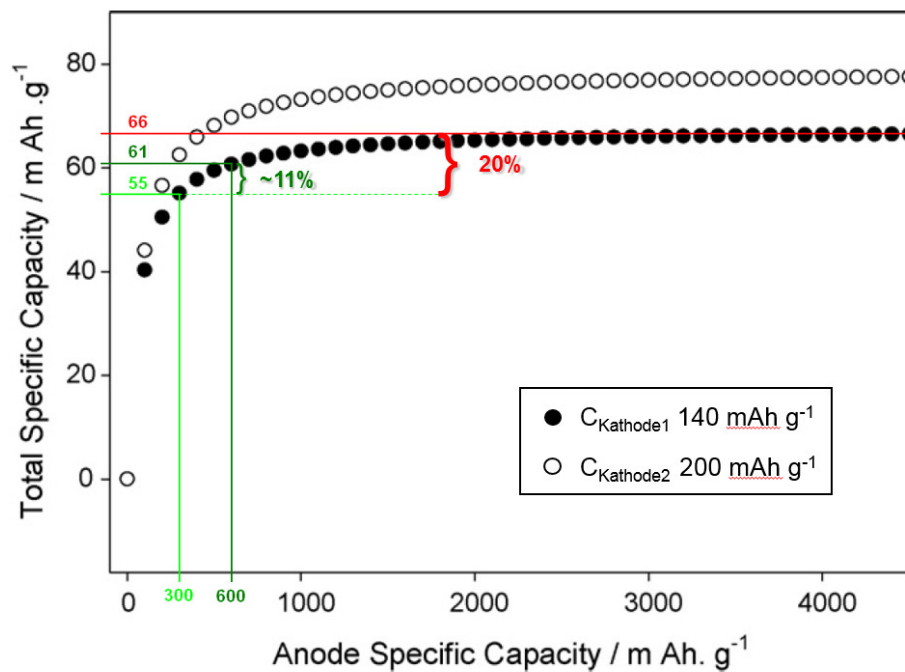


Abb. 2: Abhängigkeit der spezifischen Gesamtkapazität einer 18650 Zelle, mit einer Kathodenkapazität von 140 bzw. 200 mAh g<sup>-1</sup>, von der spezifischen Kapazität der verwendeten Anode [4]

## 2. Grundlagen der Lithium-Ionen-Batterie

Lithium ist das kleinste und leichteste Metall und hat von allen Metallen das höchste elektrochemische Potenzial im Vergleich zur Normal-Wasserstoffelektrode.

Lithium-Ionen-Batterien zeichnen sich vor allem durch ihre hohe Speicherkapazität aus. Weitere Faktoren, die für Lithium-Ionen-Batterien sprechen, sind ihre lange Lebensdauer, ihre thermische Stabilität und eine geringe Selbstentladung. Außerdem tritt in der Lithium-Ionen-Batterie in der Regel kein Memory Effekt auf, wie er von der NiCd-Batterie bekannt ist. Kommt es bei der NiCd-Batterie zu häufigen Teilentladungen bzw. Überspannungen, so werden auf der Cadmium-Anode vermehrt Cadmium-Kristalle in den nicht entladenen Bereichen abgeschieden. Die Kristalle verlangsamen aufgrund ihrer kleineren Oberfläche weitere Entladeprozesse, so dass Teile der Anode inaktiv werden. Die Kapazität der Elektrode kann dann nicht mehr komplett genutzt werden. Es scheint, als würde sich die Zelle den Verbrauch merken [12, 13].

Ein Nachteil der Lithium-Ionen-Batterien ist ihre zeitliche Alterung, bedingt durch die Reaktionen, die auf den Elektrodenoberflächen ablaufen. Heutzutage gelten jedoch 10 Jahre als durchaus realistische Lebensdauer [14]. Mit steigender Zyklenzahl sinkt die Kapazität der Batterie durch irreversible Reaktionen innerhalb der Batteriezelle. Wird eine Restkapazität von 80% erreicht, so nimmt die verbleibende Kapazität rapide weiter ab. Deswegen haben Zellhersteller sich darauf geeinigt, die Zyklenzahl bis zu dem Punkt, an dem 80% Restkapazität unterschritten werden, als Zyklenleben (Cycle Life) zu definieren [15].

Im Ragone-Diagramm (Abb. 3) sind die verschiedenen Batteriearten dargestellt und bezüglich ihrer spezifischen Energie bzw. Leistung eingeordnet. Die spezifische Leistung beschreibt die Strombelastbarkeit der Batterie und ist sowohl vom Innenwiderstand als auch von den an den Elektrodenoberflächen stattfindenden Reaktionen abhängig. Je höher die durchschnittliche Entladeleistung, desto geringer ist in der Regel die entnehmbare Energiemenge. Die spezifische Energie, auch Energiedichte genannt, beschreibt die gewichtsbezogene Energiespeicherfähigkeit der Batterien. Es ist deutlich, dass der Vorteil der Lithium-Ionen-Batterie nicht nur aus einer hohen spezifischen Leistung, sondern auch aus der höchsten spezifischen Energie aller dargestellten Batteriesysteme resultiert. Gerade im Hinblick auf die Anwendung im Automobil ist die Energiedichte eine relevante

Größe [14]. Aufgrund ihrer hohen Energiedichte, dem längeren Zelleben und einer höheren Betriebsspannung als bei NiCd- und-NiMH Systemen, sind Lithium-Ionen-Batterien heutzutage die gängigste Energiequelle bei portablen Geräten und gelten als aussichtsreichstes Batteriesystem für moderne Elektrofahrzeuge [16].

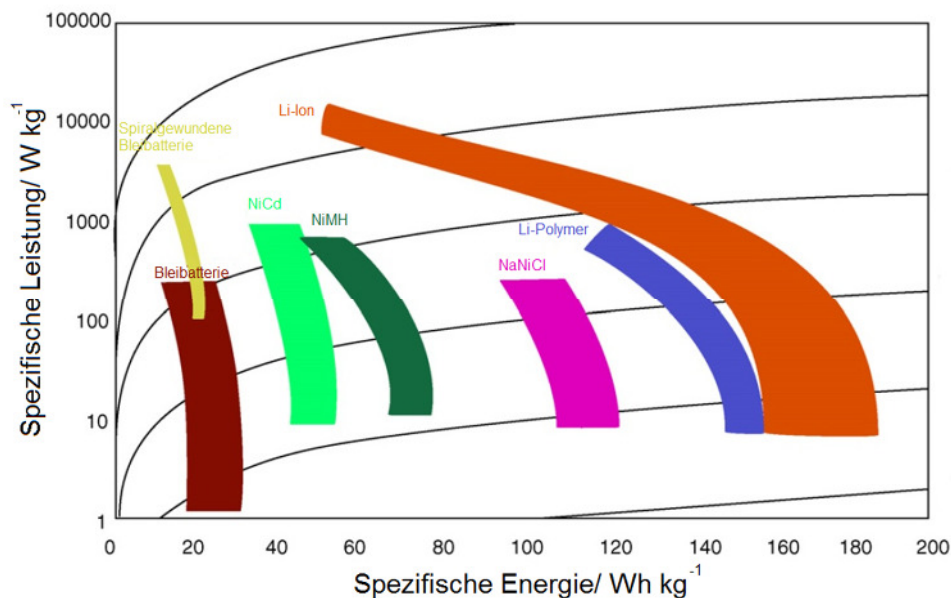


Abb. 3: Ragone-Diagramm: Vergleich der verschiedenen Batteriearten anhand ihrer spezifischen Energie (Abszisse) und ihrer spezifischen Leistung (Ordinate) [17]

Wenn man die Fülle an Batterie-Typen betrachtet fällt auf, dass die meisten Systeme (wie z.B. Nickel-Cadmium Zelle) wässrige Elektrolyt-Lösungen verwenden. Dies hat viele Vorteile wie z.B. eine hohe Ionenleitfähigkeit, niedrige Kosten und eine hohe Umweltverträglichkeit. Bei der Lithium-Ionen-Batterie müssen allerdings aufgrund von Reaktionen der Elektrodenmaterialien (z.B.  $\text{Li}_y\text{MO}_x$ ,  $M = \text{Mn}, \text{Co}$ , usw.) mit Wasser nicht-wässrige Elektrolyten verwendet werden. Lithium zeichnet sich durch eine hohe kinetische Stabilität in vielen aprotischen organischen Elektrolyten aus. Da Lithium bzw. Graphitelektroden in nicht-wässrigen Elektrolyten thermodynamisch instabil sind, bildet sich durch Zersetzung des Elektrolyts auf den Elektrodenoberflächen eine elektronisch isolierende, lithium-haltige Deckschicht, die im Idealfall nur noch für  $\text{Li}^+$ -Ionen (Durchmesser ca. 120 pm) permeabel ist [18]. Diese Deckschicht wird als Solid Electrolyte Interphase (SEI) bezeichnet und später noch genauer erläutert.

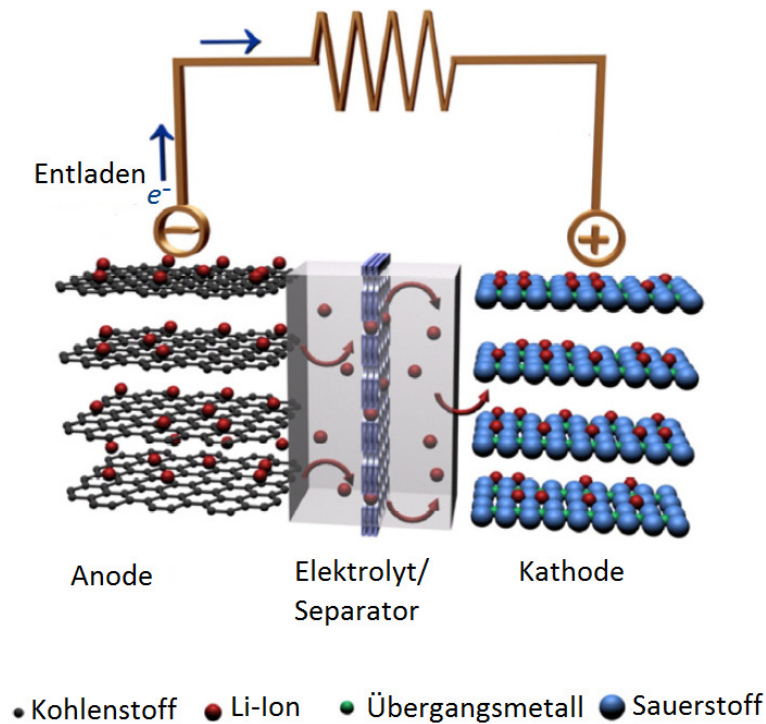
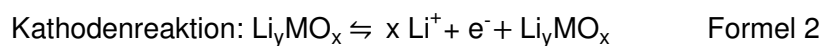
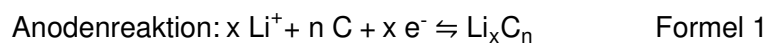


Abb. 4: Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Batterie mit Graphit-Anode und einer Kathode aus  $\text{LiCoO}_2$  [19]

Abb. 4 zeigt einen typischen Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie. Beim Ladevorgang wandern die Lithium-Ionen von der Kathode, deren Aktivmaterial aus einem Übergangsmetalloxid mit eingelagertem Lithium besteht, über den Elektrolyten durch den Separator zur Anode, die bis heute zum größten Teil aus Graphit besteht, um dort wieder eingelagert zu werden. Beim Entladen erfolgt der Prozess in umgekehrter Reihenfolge (Formel 1 und Formel 2). In diesem System können sowohl Kathode als auch Anode Lithium reversibel aufnehmen.



In den obigen Formeln beschreibt die Vorwärtsreaktion ( $\rightarrow$ ) den Ladeprozess, während die Rückreaktion ( $\leftarrow$ ) den Entladeschritt zeigt. Der Parameter M (Formel 2) steht stellvertretend für die Metalle Co, Mn oder Ni.

## 2.1 Anode

Bis zum heutigen Tag werden hauptsächlich Anoden aus Graphit in Lithium-Ionen-Batterien verwendet. Ein gewöhnlicher Graphit besitzt eine theoretische elektrische Speicherkapazität von  $372 \text{ mAh g}^{-1}$  [20]. Diese resultiert aus der maximal interkalierbaren Anzahl an Lithium-Ionen, die zur Bildung von  $\text{LiC}_6$  führen (Formel 1).

Das Kristallgitter von Graphit besteht aus ebenen Kohlenstoffschichten, die ihrerseits wiederum aus miteinander an allen Seiten verknüpften Sechsecken bestehen, wie in Abb. 5 zu erkennen ist. Diese Schichten liegen versetzt übereinander, so dass die dritte Schicht wieder exakt über der ersten Schicht liegt. Dabei beträgt der Abstand der Schichten  $335 \text{ ppm}$ .

Lithium-Ionen, die sich durch den Elektrolyt bewegen, können während des Ladevorgangs in die verschiedenen Schichtebenen des Graphits eindringen. Diesen Vorgang des Einlagerns bezeichnet man auch als Interkalation. Die  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung der Kohlenstoffatome im sechseckigen Kohlenstoffring bedingt die Bildung von delokalisierten  $\text{p}_\pi\text{-p}_\pi$ -Bindungen, in denen sich überzählige Elektronen frei bewegen können. Diese Beweglichkeit der freien Elektronen ermöglicht die hohe elektrische Leitfähigkeit von Graphit [21].

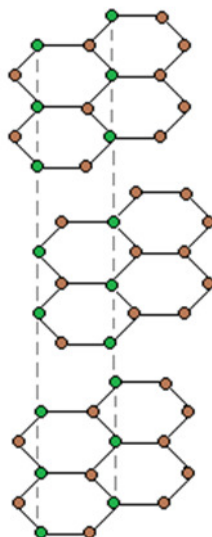


Abb. 5: Schematische Darstellung eines Ausschnittes aus dem Graphitgitter

Bei der Lithiumaufnahme in Graphit steigt der Abstand der Schichtebenen im Graphit um etwa 10%. Während des ersten Ladens werden allerdings nicht nur Lithium-Ionen interkaliert, sondern es erfolgt zusätzlich eine partielle Zersetzung des Elektrolyten auf der Elektrodenoberfläche. Durch die so gebildete Deckschicht (Solid Electrolyte Interphase/SEI) können beim Entladen nun nicht mehr alle Lithium-Ionen die Anode verlassen. Das führt nach dem ersten Ladezyklus zu einem höheren irreversiblen Kapazitätsverlust. Man könnte fälschlicherweise zu dem Schluss kommen, dass eine derartige Deckschicht zu vermeiden sei, sie ist jedoch als eine Art Schutzschicht zu verstehen. Sie sorgt unter anderem dafür, dass nur Lithium-Ionen in das Aktivmaterial der Anode eindringen können. Eine Interkalation von Lösungsmittelmolekülen beispielsweise, würde zur irreversiblen Aufweitung der Elektrode führen. Es ist also wichtig, die SEI definiert zu gestalten. Die Fragestellung der Bildung einer SEI betrifft nicht nur Graphit sondern auch die Silicium-basierten Aktivmaterialien. Aus diesem Grund wird auf die Problematik der SEI in Kapitel 2.2 noch genauer eingegangen.

### **2.1.1 Silicium als Anodenmaterial**

Unter dem Gesichtspunkt der Nachhaltigkeit sollte das Anodenmaterial der Wahl aus einem Material bestehen, das in großem Maße verfügbar, relativ günstig und nicht toxisch bzw. umweltgefährdend ist. Durch neue Werkstoffe sollen vor allem Lithium-Ionen-Batterien in Zukunft leichter und kleiner werden. Deswegen müssen volumetrische und gravimetrische Kapazität der in Frage kommenden Elemente zur Begutachtung hinzugezogen werden. Betrachtet man die volumetrische Kapazität (Abb. 6), besitzen Silicium und Germanium die höchste Kapazität für Lithium-Ionen, auch Zinn zeigt eine ähnlich hohe volumetrische Kapazität. Da Germanium nur in geringen Mengen vorkommt und somit sehr kostenintensiv ist, scheidet es aus der Auswahl aus. Zinn und Silicium sind häufig vorkommende, ungiftige Elemente. Allerdings ist die gravimetrische Kapazität von Silicium fast vier Mal so groß wie die von Zinn. Somit ist Silicium das vielversprechendste Material für neue Lithium-Ionen-Batterien [22].

Die theoretische gravimetrische Kapazität von Silicium liegt bei  $4200 \text{ mAh g}^{-1}$ . Sie ist somit elfmal größer als die theoretische Kapazität von Graphit ( $372 \text{ mAh g}^{-1}$ ). Der Grund für die hohe Kapazität von Silicium liegt in der Art der Aufnahme der Lithium-Ionen.

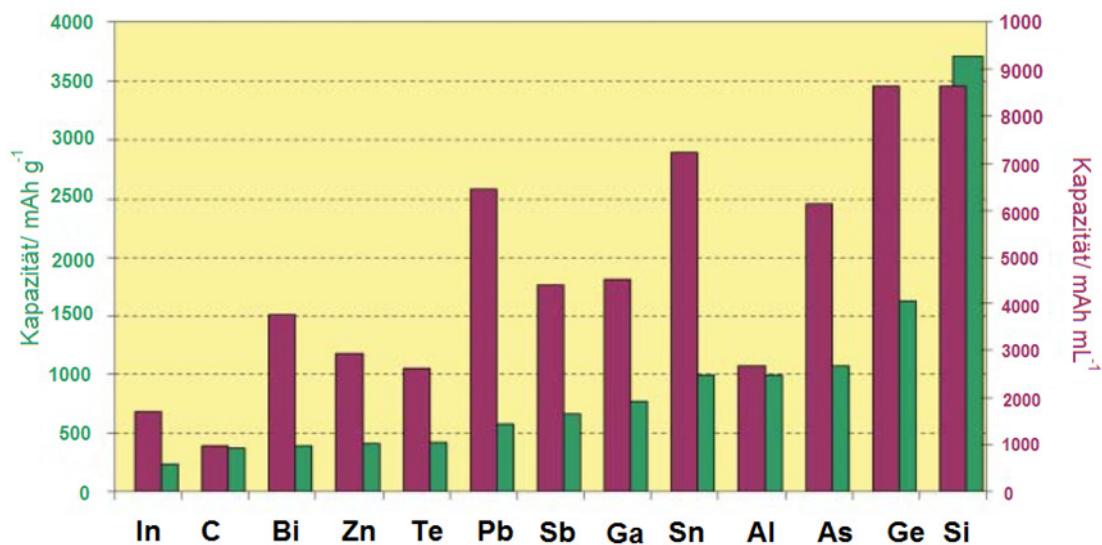


Abb. 6: Gravimetrische (Grün) und volumetrische (Violett) Kapazität verschiedener Anodenmaterialien [22]

Während die Lithium-Ionen im Graphit zwischen den Graphenschichten interkaliert werden, bildet Silicium mit den Lithium-Ionen intermetallische Phasen. Aufgrund der großen Menge an Lithium-Ionen, die von Silicium aufgenommen werden können, erfährt es eine enorme Volumenausdehnung, die ca. 300% im Vergleich zur ursprünglichen Größe betragen kann [23]. Eine derartige Ausdehnung bedeutet eine große mechanische Belastung für Silicium und somit auch für die Elektrode. Dabei kommt es in einer Silicium-Elektrode sowohl zu einem Kontaktverlust der einzelnen Partikel untereinander als auch zu einem Kontaktverlust zum Stromableiter, der bei Anoden in der Regel aus einer Kupferfolie besteht. Die beschriebene Volumenausdehnung während der Aufnahme und Abgabe von Lithium-Ionen geht somit mit einem großen inneren Stress der Elektrode einher und ist ursächlich für das schlechte Zyklenverhalten von Silicium [24]. Ein weiteres Problem besteht darin, dass die SEI auf der Silicium-Elektrode aufgrund der Volumenausdehnung und -kontraktion immer wieder aufbricht und sich so nach jedem Zyklus neu bildet. Für die Lithium-Ionen wird es folglich immer schwieriger, die zunehmend dicker werdende SEI zu durchdringen [24].

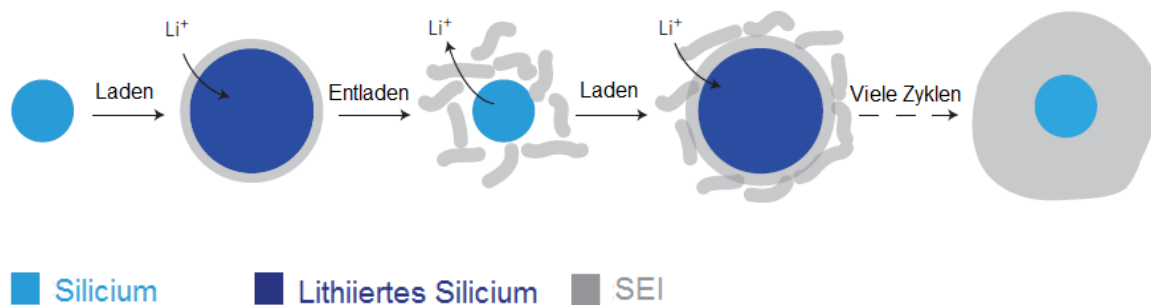


Abb. 7: Neubildung der SEI dargestellt an einem sich beim Laden/Entladen stark ausdehnendem/kontrahierendem Siliciumpartikel [24]

### 2.1.1.1 Nanoskaliges Silcium

Der Einsatz von Siliciumnanopartikeln als Aktivmaterial in Lithium-Ionen-Batterien ist vor allem deswegen interessant, weil bekannt ist, dass die Eigenschaften von nanostrukturiertem Material von denen des entsprechenden Bulk-Materials abweichen. Dies gilt auch für die mechanischen Eigenschaften der Materialien und ist im Wesentlichen durch das Verhältnis von Partikelgröße zu Partikeloberfläche begründet. Bei Nanopartikeln befinden sich, bedingt durch die Größeneinschränkung, vergleichsweise viele Atome an der Partikeloberfläche. Aufgrund der dort fehlenden Bindungspartner kommt es zu ungesättigten Bindungen und somit zu einer wesentlich reaktiveren Oberfläche [25].

Kurze Diffusionswege könnten bei Nanopartikeln einen schnellen Transport der Lithium-Ionen innerhalb der Elektrode während des Ladens und Entladens ermöglichen [19].

Hatchard et al. [26] zeigten bereits, dass amorphe Silicium-Filme mit Dicken kleiner  $2,5\ \mu\text{m}$ , im Gegensatz zu dickeren Schichten, keine kristalline  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ -Phase ausbilden. Weniger Phasenumwandlungen im Silicium bedeuten einen geringeren mechanischen Stress innerhalb der Elektrode. Die Ergebnisse von Hatchard et al. stimmen mit den Resultaten anderer Forschergruppen überein. So legten z.B. auch Graetz et al. [7] dar, dass Siliciumnanopartikel sich besser zyklisieren lassen als gröberes Silicium. In Abb. 8 ist die spezifische Kapazität von Silicium-Nanofilmen, Siliciumnanopartikeln und metallurgischem Silicium gegen die Anzahl der Zyklen aufgetragen. Das Zyklenverhalten von ver-



schiedenen Silicium-Materialien und Graphit zeigt die Abnahme der Kapazität mit der Anzahl der Zyklen. Je geringer der Kapazitätsverlust, desto stabiler das Zyklenverhalten des Materials. Die Ergebnisse zeigen, dass amorphes und nanokristallines Silicium sich besser zyklieren lassen als größeres Material. Die Erkenntnis, dass nanostrukturiertes Silicium ein deutlich stabileres Zyklenverhalten aufweist (Abb. 8), begründet den Einsatz von Siliciumnanopartikeln in dieser Arbeit. Des Weiteren kann man aus Abb. 8 ersehen, dass das Zyklenverhalten von kristallinem Silicium nicht stabil genug ist, um einige hundert Zyklen zu überstehen. Wie bereits in der Motivation beschrieben, sollen daher zwei Kompositvarianten synthetisiert werden (siehe Kapitel 6.2 und 6.3), in denen die Volumenausdehnung von Silicium ausgeglichen werden soll.

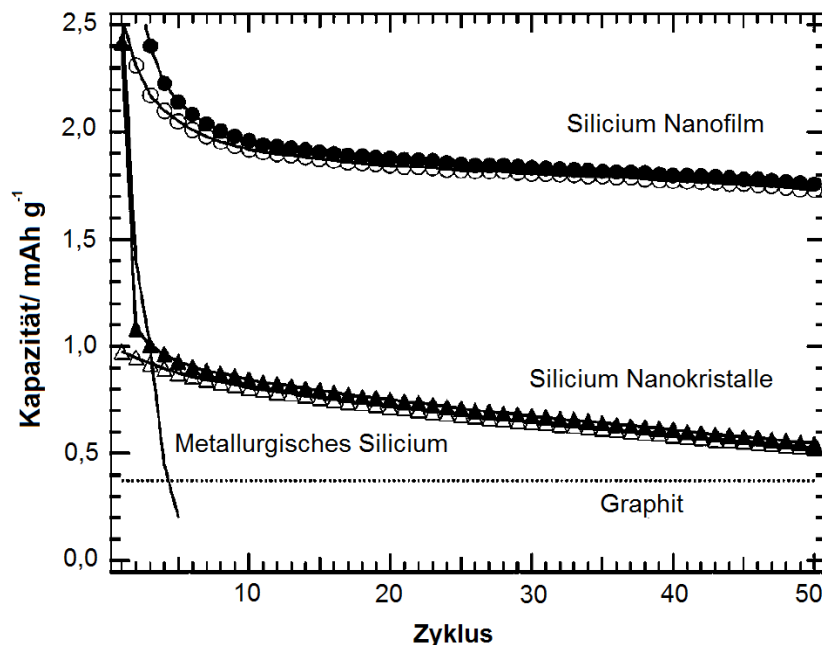


Abb. 8: Vergleich des Zyklenverhaltens von metallurgischem Silicium, Siliciumnanopartikeln und Silicium-Nanofilmen [7]

Von Silicium ist bekannt, dass sich die elektrische Leitfähigkeit durch Dotierung verbessern lässt [27]. Diese Eigenschaft könnte für ein Aktivmaterial einer Lithium-Ionen-Batterie ebenfalls interessant sein, um die elektrische Ladung innerhalb der Elektrode besser zu transportieren. Bei einer Dotierung werden einige Siliciumatome im Kristallgitter mit vier

Valenzelektronen durch drei- bzw. fünfwertige Atome ersetzt. Dadurch wird ein Überschuss an Fehlstellen bzw. Elektronen im Kristallgitter erzeugt, die es z.B. möglich machen, die spezifische Leitfähigkeit eines Materials zu erhöhen [27].

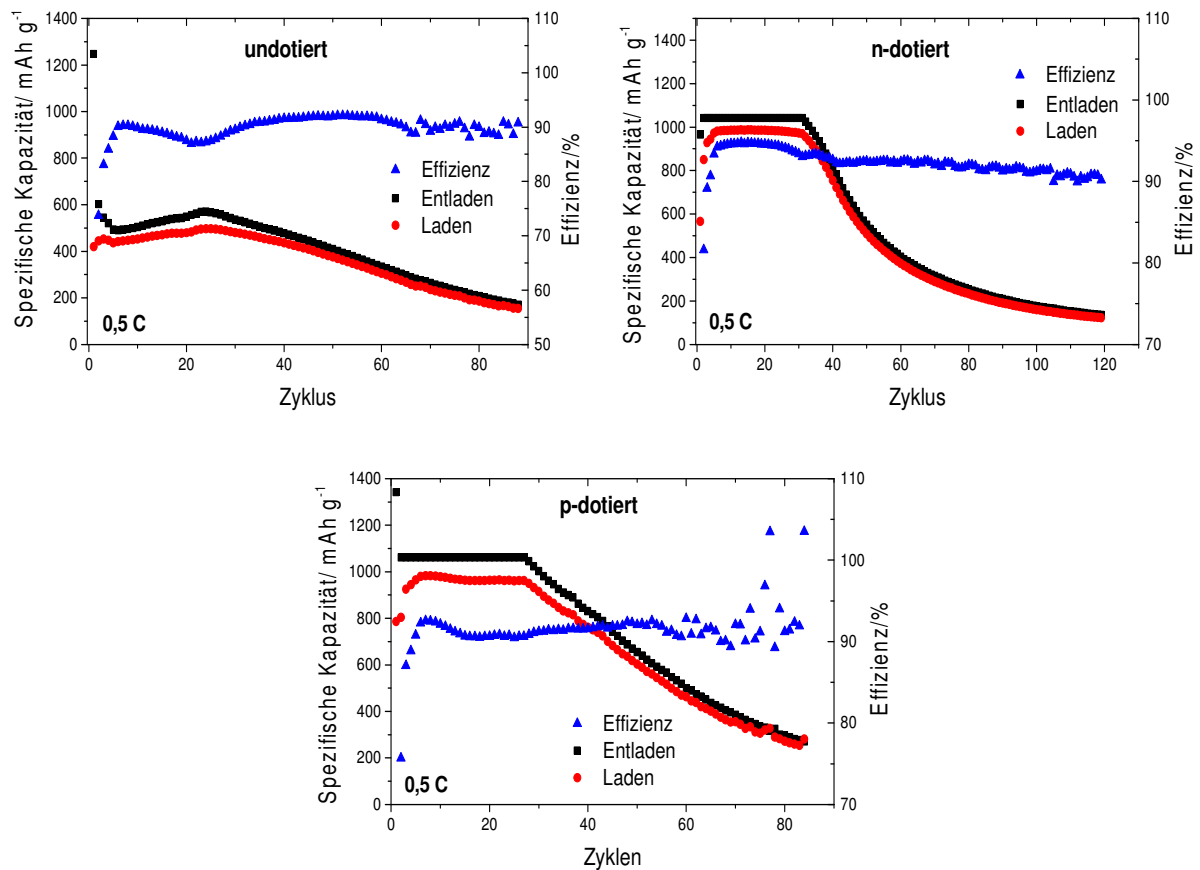


Abb. 9: Zyklenverhalten einer Silicium-basierten Anode (siehe Tabelle 1, Probe 9) mit undotierten (oben links), n-dotierten (oben rechts) und p-dotierten (unten) Siliciumnanopartikeln [28] (Messung: J.P. Badillo)

Vor diesem Hintergrund wurde an der Universität Münster (MEET) untersucht, ob durch die Dotierung auch die Zyklenstabilität von Siliciumnanopartikeln verbessert werden kann. Dafür wurden aus verschiedenen dotierten Siliciumnanopartikeln zunächst Elektroden gefertigt, ihre Zusammensetzung ist Tabelle 1 zu entnehmen (Probe 9). Die gefertigten Elektroden wurden anschließend in Halbzellen (Knopfzellen) verbaut, der Aufbau einer solchen Zelle wird in Abschnitt 5.4 näher beschrieben. Die galvanischen Zyklierungen der Knopfzellen in Abb. 9 wurden mit einer C-Rate von 0,5 C aufgenommen. Bei einer

galvanostatischen Zyklisierung wird an die Zelle ein Strom angelegt und die Zelle mit einem festgelegten Ladestrom (C-Rate) so lange geladen, bis eine zuvor festgelegte Spannung erreicht wird. Im Fall der Charakterisierung von Anoden in Halbzellen wurde eine Grenzspannung von 1,5 V gegen Lithium gewählt. Die Zellen zeigen eine Anfangskapazität von ca. 1000 mAh g<sup>-1</sup> (siehe Abb. 9), wobei die spezifische Kapazität immer auf das Gewicht der Aktivmaterialien in einer Elektrode bezogen ist (hier: Anode). Vergleicht man die drei Auftragungen in Abb. 9 so fällt auf, dass die beiden Zellen mit dotierten Partikeln nach ca. 35 Zyklen noch 80% der Anfangskapazität verfügen. Hingegen besitzt die Elektrode mit undotierten Partikeln schon nach 10 Zyklen nur noch 80% ihrer Anfangskapazität. Somit konnte aufgezeigt werden, dass dotierte Siliciumpartikel eine bessere Zyklenstabilität besitzen, als undotierte. Aus diesem Grund sind in dieser Arbeit zur Herstellung des Si/C und des Si/PANI-Komposits Bor-dotierte Siliciumnanopartikel verwendet worden. (vgl. Abschnitt 5.2 und 5.3).

## 2.2 Solid-Elektrolyte Interphase

Der Transport der Lithium-Ionen durch die Zelle erfolgt im Elektrolyten. Dieser besteht in der Regel aus einem Lösungsmittel und einem darin gelösten Leitsalz. An beide wird eine Vielzahl von Anforderungen gestellt, dementsprechend ist die Auswahl an Materialien gering. Der Elektrolyt muss weitgehend chemisch inert sein, dies ist jedoch nur in einem bestimmten Bereich der Zellspannung der Fall. Des Weiteren darf er keine anderen Bauteile in der Batterie korrodieren und muss thermisch (Betriebstemperatur  $-20 - +60^{\circ}\text{C}$  [29]) und elektrochemisch (je nach Kathodenmaterial zwischen 0 und 5 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  [30]) stabil sein. Zusätzlich sollte das Leitsalz eine hohe Ionenmobilität besitzen und im ausgewählten Lösungsmittel gut lösbar sein. Wie bereits in Abschnitt 2 erwähnt, werden für Lithium-Ionen-Batterien ausschließlich organische Lösungsmittel verwendet, da sie eine höhere elektrochemische Stabilität besitzen und die meisten Lithiumsalze in Wasser hydrolysieren. Als Lösungsmittel kommen zyklische und nicht-zyklische Ester und Ether in Frage. Zyklische Ester besitzen eine hohe Permittivität und unterstützen so das Lösen des Leitsalzes und die Trennung der Ionen. Allerdings sind sie häufig hochviskos, was den Transport der Ionen durch den Elektrolyten erschwert. In der Regel verwendet man deswegen ein Gemisch aus einem zyklischen (z.B. Ethylencarbonat) und nicht-zyklischen (z.B. Diethylcarbonat) Ester [31].

Aufgrund seiner guten Löslichkeit in aprotischen Lösungsmitteln und des hohen Dissoziationsgrades (folglich hohe Ionenbeweglichkeit) hat sich  $\text{LiPF}_6$  als Leitsalz in Lithium-Ionen-Batterien durchgesetzt [32].

Es ist eine weitere wichtige Funktion des Lösungsmittels, die Passivierungsschicht (SEI) auf der Elektrodenoberfläche zu bilden. Tatsächlich sind Oberfläche und Elektrolyt miteinander reaktiv, man kann also nur von einem metastabilen Zustand sprechen. Beim Anlegen eines Potentials an die Zelle zersetzen sich Carbonate (z.B. Ethylencarbonat) aus dem Elektrolyten während des ersten Ladevorgangs und lagern sich an der Elektrodenoberfläche ab.

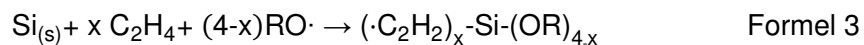
Die Oberflächenchemie der Elektroden hat einen großen Einfluss auf die letztendliche Zellperformance. Eine SEI-Schicht sollte eine gute Anhaftung zu der Elektrode besitzen und gleichzeitig mechanisch flexibel sein [32]. Eine mechanisch instabile SEI kann zum

Beispiel aufgrund der Volumenausdehnung der Elektrode während der Lithiuminterkalation leicht aufbrechen. Im Idealfall kann die SEI nur von Lithium-Ionen passiert werden, so wird verhindert, dass große solvatisierte Lithium-Ionen in die Elektrode gelangen [33]. Bei Aufbrechen der SEI, z.B. aufgrund einer sich zu stark ausdehnenden Elektrode, kommt es im besten Fall beim nächsten Lade/Entladeprozess zu einer erneuten Bildung, die wiederum Lithium-Ionen und Elektrolyt verbraucht. Im schlechtesten Fall werden solvatisierte Lithium-Ionen interkaliert, dadurch kommt es zu einer Aufweitung der Elektrode und gegebenenfalls zu Abplatzungen. Neben einem drastischen Kapazitätsverlust besteht die Möglichkeit, dass Elektrolyt mit der vergrößerten Elektrodenoberfläche reagiert. Es folgt die Ausbildung einer großflächigen SEI. Jede SEI-Bildung kann mit der Bildung von gasförmigen Spezies (z.B.  $\text{CO}_2$ ) einhergehen. Sollten große Mengen dieser gasförmigen Spezies entstehen, können diese wiederum zum Aufplatzen der Elektrode bzw. zum Aufblähen der gesamten Zelle führen [34]. Wie bereits erwähnt (Abschnitt 2.1.1.1) ist es möglich, dass die SEI im Laufe des Zyklisierungsprozesses zu dick wird, in diesem Fall dauert es immer länger, bis die Lithium-Ionen durch sie hindurch diffundieren, folglich dauern Laden und Entladen wesentlich länger.

Die Zusammensetzung der SEI ist sehr komplex und hängt von vielen verschiedenen Faktoren (z.B. Elektrodenoberfläche, Elektrolytzusammensetzung, Temperatur) ab, daher ist es nahezu unmöglich, über eine generelle Zusammensetzung zu sprechen [35]. Es wurde allerdings ermittelt, dass die Hauptbestandteile Zersetzungsprodukte des Elektrolyten sind. So zersetzen sich Ethylencarbonat und  $\text{LiPF}_6$  unter anderem zu Lithiumcarbonat [36].

Die Anbindung der SEI auf Graphiten wurde bereits von einigen Forschergruppen untersucht. Dabei fand man unter anderem heraus, dass die Bildung der SEI in zwei Spannungsregionen unterteilt werden kann. Die erste Region liegt über 0,15 V (von niedrigen Zellspannungen kommend), hier werden hauptsächlich anorganische Komponenten gebildet, wie zum Beispiel  $\text{LiF}$ , das durch die Zersetzung von  $\text{LiPF}_6$  entsteht. In der zweiten Region zwischen 0,15 V und 0,04 V (von hohen Zellspannungen kommend) entstehen vor allem die organischen Bestandteile der SEI [37, 38]. Zusammensetzung und Dicke der SEI Schicht bleiben während der Zyklisierung oder Lagerung allerdings nicht konstant, die SEI kann sich im Elektrolyt teilweise wieder auflösen [39].

Die SEI-Schicht auf Siliciumanoden unterscheidet sich leicht von der auf Graphitanoden. So fanden Yen et al. heraus, dass neben verschiedenen Lithiumcarbonaten und Lithiumfluorid zusätzlich auch schwerlösliche fluorierte Silicium- bzw. Kohlenstoffspezies auf reinen Si-Anoden zu finden sind. Da Silicium, sobald es Kontakt zu Sauerstoff hat, eine Oxidschicht ausbildet, findet man auf reinen Silicium-Elektroden in der Regel  $\text{SiO}_x$ . Dieses  $\text{SiO}_x$  reagiert aus der Elektrodenoberfläche heraus mit Fluorid aus dem Elektrolyten zu  $\text{SiF}_6^{2-}$ . Des Weiteren wird angenommen, dass fluorierte Kohlenstoffspezies entstehen, indem  $\text{SiF}_6^{2-}$  mit  $(\text{CH}_2)_n$  (z.B. aus Ethylencarbonat) zu  $(\text{CF}_2)_n$  und  $\text{SiH}_{2n}\text{F}^{2-}_{6-2n}$  reagiert. Yen konnte zeigen, dass eine Kohlenstoffhülle um Silicium Eigenschaften der SEI wie z.B. Dicke und Stabilität verbessern kann. Da auf der Si/C-Oberfläche kein  $\text{SiO}_x$  vorliegt, kommt es nicht zur Bildung fluorierte Silicium- und Kohlenstoffspezies, sondern zur Entstehung von leichtlöslichen Siloxanen (siehe Formel 3) [40].



Aus zahlreichen Arbeiten ist bekannt, dass es in Bezug auf die SEI-Bildung sinnvoll ist, eine Matrix um Siliciumpartikel zu kreieren, so dass eine  $\text{SiO}_x$ -Oberfläche auf Silicium vermieden werden kann oder nicht zugänglich ist [41]. Die in Abschnitt 3 dargestellten Konzepte berücksichtigen diese Erkenntnisse.

## 2.3 Additive zur SEI-Bildung

Durch Zugabe von Additiven zum Elektrolyten lassen sich die verschiedensten Eigenschaften des Elektrolyten verbessern. So existieren u.a. Additive, die die Entflammbarkeit des Elektrolyten reduzieren oder vor Überladung der Zelle schützen. Da Additive trotz ihres positiven Einflusses auf eine ausgewählte Zellkomponente (z.B. SEI-Anode) auch Nebeneffekte auslösen können, die für andere Komponenten (z.B. SEI-Kathode), ungünstig sind, müssen Verwendung und Einsatzmenge grundsätzlich kritisch betrachtet werden [36].

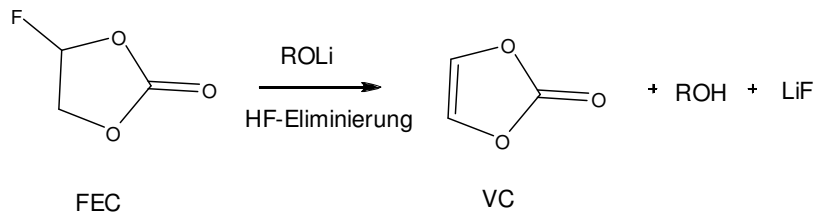
Wie bereits erwähnt, ist die Elektrodenoberflächenchemie mit entscheidend für eine gute Zellperformance. Additive können die Bildung und Gestalt der SEI beeinflussen. So ist Vinylencarbonat (VC) ein bekanntes Additiv das hilft, eine stabile Passivierungsschicht auf Graphitanoden auszubilden, die gleichzeitig einen ausreichenden Ionentransport zulässt. Dies geschieht durch eine elektrochemisch ausgelöste Polymerisation des Vinylencarbonates [36, 42].

### 2.3.1 Additive für Siliciumanoden

Untersuchungen von Dalavi et al. ergaben, dass Elektrolyte ohne Additive auf Siliciumanoden keinen hinreichend stabilen Film ausbilden, was zu einer schlechten Zyklenstabilität führt. Die entstehenden Schichten enthalten hauptsächlich LiF, das aus der Zersetzung von  $\text{LiPF}_6$  entsteht und nur geringe Mengen an Carbonaten [43]. Für Silicium-basierte Anoden wird häufig das Additiv Fluorethylencarbonat (FEC) verwendet. Das beste Zyklenverhalten ergab sich bei einem Anteil von 10% FEC im Elektrolyt (1M  $\text{LiPF}_6$  in EC/DEC, 3:7). Wie Sethuraman et al. bereits zeigten, liegt dies daran, dass es bei der verwendeten Elektrolytmischung zu weniger Nebenreaktionen (z.B. zusätzlichen Elektrolytreduktionen) kommt [44].

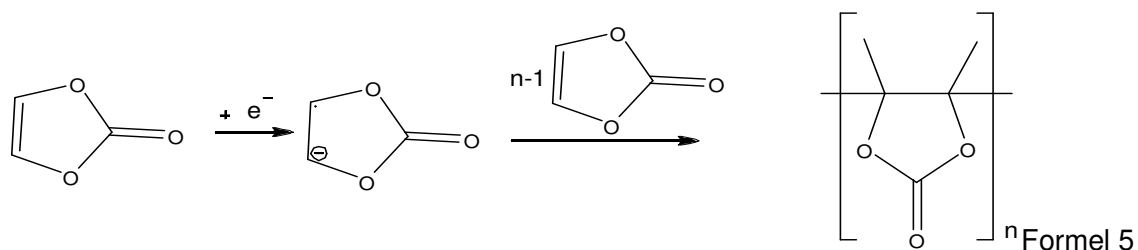
In den REM-Aufnahmen einer Silicium basierten Elektrodenoberfläche (Abb. 10) von Elazari et al. [45] kann man erkennen, dass nach dem ersten Zyklus wesentlich mehr Risse und Defekte auf den Elektrodenoberflächen auftauchen, die ohne FEC-Zusatz gemessen wurden, als auf denen, die mit dem FEC-Zusatz zyklisiert wurden. Zusätzlich hat sich nach 180 Zyklen auf den Elektroden, die ohne Zusatz im Elektrolyten zyklisiert wurden, ein dickerer Film auf der Elektrode ausgebreitet. Um das verbesserte Zyklenverhalten mit

FEC-Zusatz zu erklären, wurde in der Literatur der in Formel 5 dargestellte Reaktionsmechanismus vorgeschlagen [46].



Formel 4

Es wird vermutet, dass FEC in VC und HF umgewandelt wird. Das entstandene VC polymerisiert an der Elektrodenoberfläche und schafft so eine homogene SEI (Formel 4). Die Anwesenheit von HF begünstigt die Reduktion von schwerlöslichen Alkylcarbonaten (ROLi), die aus Zersetzungsreaktionen des Elektrolyten entstehen, zu Alkoholaten (ROH) auf der Elektrodenoberfläche [47].



Aufgrund der positiven Erfahrungen mit FEC als Elektrolytzusatz für Si-haltige Anoden ist es auch in einigen der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten elektrochemischen Messungen (s. Abschnitt 6.3) als Additiv beigemischt worden.



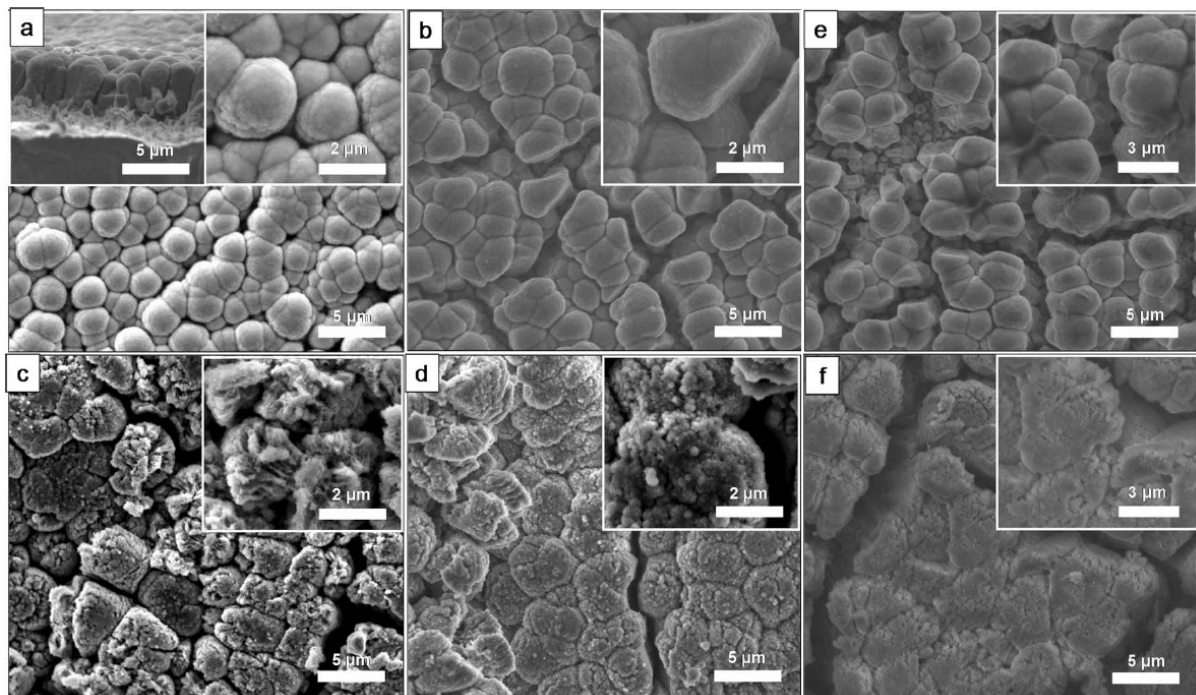


Abb. 10: REM-Aufnahmen von Dünnschicht-Silicium-Elektroden, wobei a), b), c) und d) mit einem EC-basierten Elektrolyt inklusive FEC-Zusatz und e) und f) mit einer EC-basierten Elektrolytlösung ohne FEC-Zusatz zyklisiert wurden. a) vor dem 1. Zyklus, b) und e) nach dem 1. Zyklus, c) nach dem 575. Zyklus, d) nach dem 1227. und f) nach dem 180. Zyklus [45]

## 2.4 Binder

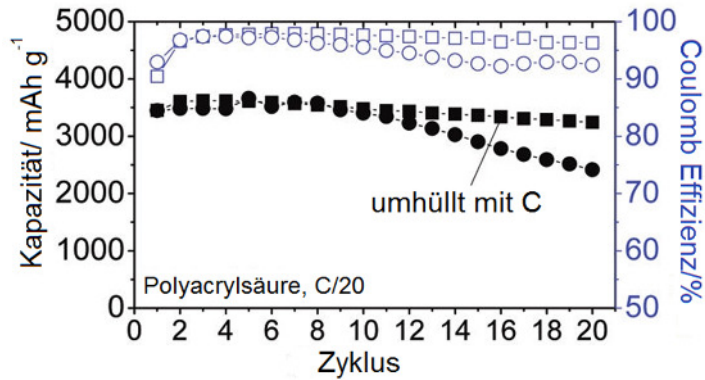
Eine wichtige Rolle bei der Anodenherstellung spielen die verwendeten Binder. Durch den Binder lässt sich sowohl die Kohäsion der Partikel innerhalb der Anode, als auch die Adhäsion der Anodenbeschichtung auf dem Stromableiter beeinflussen. Wie bereits erwähnt, kommt es bei der Lithium-Ionen-Aufnahme zur Volumenänderung, diese kann kleiner (bei Graphit ca. 10%) oder größer (bei Silicium bis zu 300%) ausfallen. Die Wahl eines geeigneten Binders ist hier für die mechanische Integrität der Elektroden entscheidend, weil er trotz ständiger Expansion und Kontraktion der Anode alle Anodenbestandteile zusammen halten und somit die mechanische Stabilität gewährleisten muss. Des Weiteren darf der Binder sich nicht im Elektrolyten auflösen und muss sowohl chemisch als auch elektrochemisch stabil sein.

Ein weit verbreiteter und kommerziell erhältlicher Binder für Graphit-Anoden ist PVDF (Polyvinylidenfluorid). Grund dafür ist, neben seinen guten Haftungseigenschaften, seine elektrochemische Stabilität in höheren Spannungsbereichen [48].

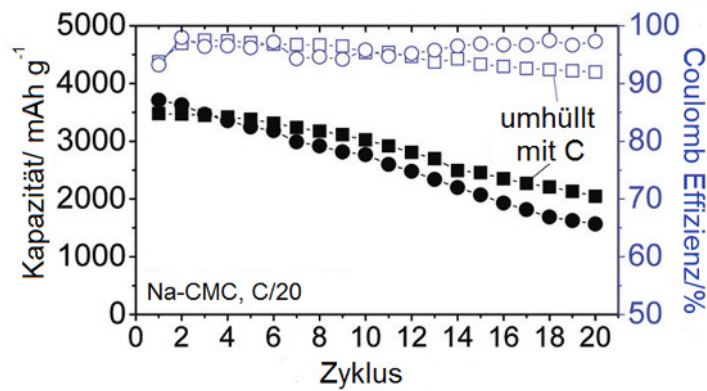
Allerdings bedingt PVDF die Verwendung von NMP (N-Methyl-2-pyrrolidon) als Lösungsmittel. Die Giftigkeit des NMPs und dessen aufwendige Handhabung unter Schutzgasatmosphäre machen die wasserbasierten Binder wie z.B. CMC (Carboxymethylcellulose) oder PAA (Polyacrylsäure) immer populärer.

CMC bildet genauso wie PVDF innerhalb der Elektrode Netzwerke aus [49]. Allerdings ist CMC im Vergleich zu PVDF aufgrund einer anderen Interaktion zwischen Partikeln und Binder besonders für Siliciumanoden interessant [50]. CMC bildet nur non-kovalente Bindungen mit Silicium aus, dadurch können bei volumetrischen Änderungen des Siliciums Bindungen brechen und wieder neu gebildet werden [51], [22]. Da CMC eher spröde und nicht so elastisch wie PVDF ist, wird ihm oft das elastische Copolymer SBR (Styrene Butadiene Rubber) beigefügt, um flexiblere Elektroden zu erhalten [52], [53].

a)



b)



c)

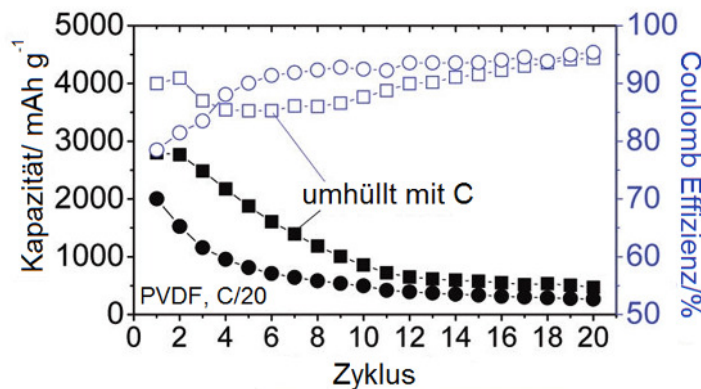


Abb. 11: Zyklisierung Si-basierter Anoden mit verschiedenen Bindern a) PAA, b) CMC, c) PVDF, alle Messungen wurden unter RT in 2016 Knopfzellen durchgeführt (Gegenelektrode: Lithium) [54]. Aktivmaterial Kohlenstoff-ummantelte Siliciumpartikel: Entladen:  $\square$ , Laden:  $\blacksquare$ ; Aktivmaterial Siliciumpartikel: Entladen:  $\circ$ , Laden:  $\bullet$

Neben CMC wird für Silicium-basierte Elektroden in der Literatur immer öfter Polyacrylsäure (PAA) verwendet [54]. In Abb. 11 werden die drei vorgestellten Binder PVDF (c),

CMC (b) und PAA (a) an zwei Silicium basierten Elektroden miteinander verglichen [54]. Dabei handelt es sich zum einen um eine Siliciumnanopartikel-Elektrode und zum anderen um eine Elektrode, die aus kohlenstoffummantelten Siliciumnanopartikeln besteht. Für die verschiedenen Binder ist der Kapazitätsverlauf über mehreren Zyklen dargestellt. Aus Abb. 11 kann man erkennen, dass CMC und PAA in Bezug auf die Siliciumnanopartikel-Elektrode einen geringeren Kapazitätsverlust über mehrere Zyklen zeigen als PVDF. Aus diesem Grund wurde Carboxymethylcellulose als Binder für das Si/PANI-Komposit ausgewählt (vgl. Abschnitt 5.3 und 6.3).

Für die Elektrode aus kohlenstoffummantelten Siliciumpartikeln zeigt hingegen PAA die beste Zyklenstabilität und wurde daher als Binder für die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Si/C-Komposite verwendet (vgl. Abschnitte 5.2 und 6.2).

## 2.5 Begriffserklärungen und Beurteilungskriterien

Da einige Begriffe im Zusammenhang mit der Auswertung der elektrochemischen Messungen von Batteriezellen nicht allgemein bekannt sind, sollen sie an dieser Stelle kurz erläutert werden.

### 2.5.1 Coulomb-Effizienz

Die Effizienz während einer Energieumwandlung ist definiert als das Verhältnis der umgewandelten Energie zur verbrauchten Energie (Formel 6). Die Ladung, die benötigt wird um eine Batterie aufzuladen, ist immer höher als die Ladung, die während der Entladung freigesetzt wird. Dies ist darin begründet, dass der Ladestrom nicht komplett in nutzbare elektrische Energie umgewandelt wird. Stattdessen finden Nebenreaktionen statt, die oft mit einer Wärmefreisetzung einhergehen. Parameter, die die Umwandlung beeinflussen, sind unter anderem die Stromdichte, Temperatur, Beschaffenheit des Separators und das Alter der Zelle. Die Effizienz der Batterie beschreibt also den Unterschied zwischen Laden und Entladen eines Zyklus und ist wie folgt definiert:

$$q_{Ah} = \frac{Q_{\text{Discharge}}}{Q_{\text{Charge}}} \quad \text{Formel 6}$$

Dabei steht  $q_{Ah}$  für die Coulomb Effizienz,  $Q_{\text{Charge}}$  für die Ladungsmenge die nötig ist, um eine Zelle zu laden und  $Q_{\text{Discharge}}$  für die Ladungsmenge, die beim Entladen der Zelle freigesetzt wird. Die Coulomb Effizienz liegt bei Lithium-Ionen-Batterien bei nahezu 100% [32]. Um eine langzeitstabile Batterie zu gewährleisten, sollten auch Zellen mit Silicium-basierten Anoden eine Coulomb Effizienz von nahezu 100% besitzen.

### 2.5.2 C-Rate

Wie bereits in den vorherigen Kapiteln erwähnt, beschreibt die C-Rate die Rate, mit der die Zellen geladen bzw. entladen werden. Sie steht in Zusammenhang mit der Kapazität der Zelle. Der Zusammenhang zwischen C-Rate und Lade-/Entladestrom ist in Formel 7 genauer definiert.

$$I = M C_n \quad \text{Formel 7}$$

In Formel 7 entspricht  $I$  dem Lade-/Entladestrom,  $C$  der Kapazität der Zelle und  $M$  einem Vielfachen von  $C$ .  $n$  beschreibt die Zeit, innerhalb der die Kapazität  $C$  voraussichtlich von der Zelle erreicht wird. Nehmen wir an, eine Zelle hat eine Kapazität von 1000 mAh und die Zelle soll mit der C-Rate von 1 C entladen werden, dann beträgt der Entladestrom 1000 mA. Bei einer C-Rate von 1/10 C hätte der entsprechende Entladestrom einen Wert von 100 mA. Eine Zelle die mit einer C-Rate von 1 C entladen wird liefert also theoretisch in einer Stunde die nominale Kapazität der Zelle. Da die Kapazität beim entsprechenden Entladestrom nicht vollständig entnommen werden kann, liegt die Effizienz der Entladezyklen in der Realität unter 100%, daher wird der Zeitraum, über den die erzielbare Kapazität erreicht wird, in der Praxis leicht unter einer Stunde liegen [55].

Portable Batterien werden in der Regel mit einer C-Rate von 0,5 bzw. 1 C betrieben. Batterien für Elektroautos werden mit mindestens 5 C geladen [56]. Der Test von höheren C-Raten ( $>1$  C) macht allerdings nur bei Kathodenmaterialien oder Vollzellenmessungen Sinn, da eine schnelle Aufladung bei Batterien wesentlich bedeutsamer ist, als eine schnelle Entladung. Die Anforderung an neue Anodenmaterialien (z.B. Silicium-basierte Komposite) liegt folglich in Halbzellen (Gegenelektrode: Lithium) bei einer C-Rate zwischen 0,5 und 1C.

### **2.5.3 Zellleben/Entladungstiefe**

Ein weiteres wichtiges Stabilitätskriterium für Batterien ist das Zellleben, das die Anzahl der erreichbaren Zyklen bezeichnet. Die Zyklen beschreiben, wie oft eine Batterie geladen und entladen werden kann, bis 80% der Anfangskapazität erreicht sind (vgl. Abschnitt 2). Gerade im Hinblick auf die Anwendung in Elektrofahrzeugen ist eine besonders hohe Anzahl von Zyklen wünschenswert. Batterien in transportablen Geräten (z.B. Laptop) erreichen in der Regel ca. 500 Zyklen, Batterien in Elektrofahrzeugen müssen hingegen einige tausend Zyklen erreichen. Das Zellleben ist aber nicht nur von den Zellkomponenten und dem Ladealgorithmus abhängig, sondern auch von der Entladungstiefe (Depth of Discharge, DOD). Diese kann durch eine Limitierung der Kapazität beschränkt werden. Deshalb muss zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse immer die Tiefe der Entladung angegeben werden. Eine vollständige Entladung entspricht einer DOD von 100%.

### 3. Methoden der Charakterisierung

Sowohl die Siliciumnanopartikel als auch die für diese Arbeit aus den Partikeln hergestellten Komposite wurden durch verschiedene Methoden charakterisiert. Die wichtigsten von ihnen werden im Folgenden näher erläutert.

#### 3.1 Röntgenstrukturanalyse (XRD)

Mit der Röntgenstrukturanalyse lassen sich Strukturen kristalliner Stoffe bestimmen. Dies geschieht durch Beugung von Röntgenstrahlen am Kristallgitter [57]. Meist verwendet man Cu-K $\alpha$ -Strahler, da ihre Wellenlänge gut mit den typischen mittleren Atomabständen übereinstimmt. Röntgenstrahlen können als elektromagnetische Wellen verstanden werden. Sie werden erzeugt, indem eine Spannung an einen Wolfram- oder Molybdändraht angelegt wird und sich dieser infolge des Stromflusses erwärmt (Kathode). Beim Glühen der Kathode werden Elektronen emittiert, welche durch ein elektrisches Feld zwischen Kathode und Anode zur Anode hin beschleunigt werden. Beim Auftreffen der Elektronen auf der Anode kommt es zum Abbremsen der Elektroden, wobei aufgrund der kinetischen Energie der Elektronen eine elektromagnetische Strahlung im Bereich der Röntgenstrahlung, die sogenannte Bremsstrahlung, emittiert wird. Darüber hinaus können die Elektronen ihrerseits Elektronen aus dem Anodenmaterial herausschlagen. Die Beschleunigungsspannung wird so gewählt, dass insbesondere Elektronen aus der K-Schale des Anodenelements (hier: Cu) herausgelöst werden. Um diesen hochenergetischen Zustand auszugleichen, rücken Elektronen aus höheren Schalen in die K-Schale nach. Bei diesem Prozess wird eine elementspezifische Röntgenstrahlung freigesetzt. Man unterscheidet zwischen der K $\beta$ -Strahlung, die beim Übergang von der M- zur K-Schale freigesetzt wird und der hier auf Grund ihrer deutlich höheren Intensität verwendeten K $\alpha$ -Strahlung, die durch den Übergang von der L- zur K-Schale entsteht. Um möglichst nur die K $\alpha$ -Strahlung zur Untersuchung der Probe zu erhalten, werden zum Filtern der Röntgenstrahlung Metallfolien oder Monochromatoren verwendet [58]. Da die Anode durch auftreffende Elektronen stark aufgeheizt werden kann, verwendet man entweder Drehanoden oder durch Wasser gekühlte Anoden.

Im Messaufbau werden die Röntgenstrahlen auf die Probe geleitet und treffen im Winkel  $\theta$  auf parallele Netzebenen mit Abstand  $d$ . Unter zwei Bedingungen tritt eine konstruktive Interferenz der gebeugten Strahlen auf, bei der der Strahl unter dem gleichen Winkel  $\theta$  die Netzebenen wieder verlässt (siehe Abb. 12). Die erste Bedingung ist, dass der Winkel  $\theta$  mit dem für die Netzebenen charakteristischen Bragg-Winkel übereinstimmt. Dieser kann durch die Bragg-Gleichung (Formel 8) berechnet werden [59].

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Formel 8

In Formel 8 steht  $n$  für die Beugungsordnung,  $\lambda$  für die Wellenlänge der Röntgenstrahlen und  $d$  für Netzebenenabstand. Die zweite Bedingung ist, dass die Netzebenen reflexionsfähig sind. Das heißt, dass die Röntgenstrahlen nicht an den Netzebenen selbst, sondern an den Elektronen gebeugt werden, welche den Atomen der verschiedenen Netzebenen angehören [58].

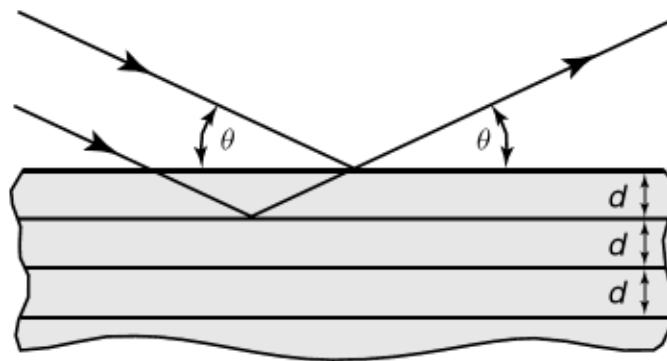


Abb. 12: Graphische Darstellung zur Bragg-Gleichung [60]

Die Beugung der Röntgenstrahlen kann sowohl an Einkristallen als auch an kristallinen Pulvern beobachtet werden. Aus dem entstehenden Beugungsmuster der Röntgenstrahlen lassen sich Rückschlüsse auf die Kristallstruktur ziehen. Die Beugungsmuster geben Aufschluss über die Geometrie der Elementarzelle und die Anordnung der Atome innerhalb dieser Elementarzelle. Zusätzlich lässt sich aus dem Diffraktogramm die durchschnittliche Kristallgröße  $B$  mittels Scherrer Gleichung (Formel 9) berechnen [61]. Dafür benötigt man unter anderem den Wert der Halbwertsbreite  $\beta$  aus den Signalen des Diffraktogramms.



$$B(2\theta) = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Formel 9

Die Kristallstruktur der Komposite sowie die Kristallitgrößen sind mit einem PANalytical X-ray diffractometer (X'Pert PRO) mit einem Cu-K $\alpha$ -Strahler (1.5406 Å) untersucht worden.

## 3.2 Elektronenmikroskopie

Das Auflösungsvermögen der Lichtmikroskopie ist durch die Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes auf einige hundert Nanometer begrenzt. Der Zusammenhang zwischen Wellenlänge  $\lambda$  und Auflösungsvermögen  $g$  (Formel 10) wird durch die Abbe'sche Theorie [62] beschrieben.

$$g = \frac{1,22\lambda}{n \sin \alpha}$$

Formel 10

In Formel wird der Brechungsindex durch  $n$  beschrieben, während  $\alpha$  den Einfallswinkel des Strahls beschreibt. Um ein besseres Auflösungsvermögen als beim Lichtmikroskop zu erhalten, muss man folglich mit kürzeren Wellenlängen arbeiten, z.B. Elektronenstrahlen. Beim Elektronenmikroskop ist das Auflösungsvermögen theoretisch durch die Energie der Elektronen begrenzt, die durch die De Broglie-Beziehung (Formel 11 [59]) beschrieben wird.

$$\lambda = \frac{c}{m_e v}$$

Formel 11

Dabei steht  $c$  für die Lichtgeschwindigkeit,  $v$  für die Geschwindigkeit der Elektronen und  $m_e$  für die Masse der Elektronen. Praktisch allerdings wird das Auflösungsvermögen von Elektronenmikroskopen durch die Elektronenoptik, sprich Linsen und Ablenkspulen begrenzt.

### 3.2.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM/HR-TEM)

Der Aufbau eines TEMs ähnelt vom Prinzip dem eines Durchlichtmikroskops. Die Strahlenquelle beim TEM ist eine Elektronenquelle (z.B. ein Wolframdraht), die durch Anlegen einer Spannung Elektronen emittiert (Kathode). Durch ein angelegtes elektrisches Feld

werden die Elektronen zur Anode beschleunigt. Elektromagnetische Linsen richten den Elektronenstrahl auf die zu untersuchende Probe [63].

Zwischen Probe und den emittierten Elektronen (Primärelektronen) kann es zu verschiedenen Wechselwirkungen kommen. Im einfachsten Fall durchdringen die Primärelektronen die Probe ohne abgelenkt zu werden. Wenn sich Primärelektronen jedoch einem positiv geladenen Atomkern nähern, werden sie abgelenkt ohne Energie zu verlieren (elastische Streuung). Die Primärelektronen können aber auch auf Elektronen der äußeren Kernhülle treffen. In diesem Fall geben die Primärelektronen einen Teil ihrer Energie an die Oberflächenelektronen ab (inelastische Streuung). Bei den üblichen Hellfeldaufnahmen im TEM betrachtet man die elastisch gestreuten Elektronen. Diese werden mit einer weiteren elektromagnetischen Linse auf eine Bildebene fokussiert. Wichtig bei der TEM-Messung ist das Arbeiten im Vakuum, damit die Primärelektronen nicht von Verschmutzungen in der Luft abgelenkt werden können. Des Weiteren können nur dünne Proben untersucht werden [57, 59].

Um Nanopartikel besser zu untersuchen und eine Auflösung im atomaren Bereich zu erreichen, muss mit einem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop gearbeitet werden. Hier werden die Bilder über den Phasenkontrast der Elektronenwellen generiert [64]. Für elektronenmikroskopische Untersuchungen sind in dieser Arbeit ein Philips CM 12 und ein hochauflösendes Tecnai F20 verwendet worden.

### **3.3 Verbrennungsanalysen**

Um die elementarische Zusammensetzung der Komposite zu bestimmen, sind zwei verschiedene Methoden der Verbrennungsanalyse durchgeführt worden.

#### **3.3.1 Thermogravimetrische Analyse**

Mittels der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) misst man die Massenveränderung einer Probe bei vorgegebenem Temperaturprogramm unter definierter Atmosphäre. Die Wahl der Atmosphäre kann die Unterscheidung zwischen verschiedenen Komponenten in der Probe ermöglichen. So dient die Thermogravimetrie zur Gehaltsbestimmung von einzelnen Komponenten und kann den Verlauf von Zersetzungen darstellen. Die einfachste Art der Thermogravimetrie ist die Messung der Gewichts Differenz vor und nach

einer Temperaturbehandlung. In modernen Apparaturen wird aber in der Regel die Gewichtsänderung pro Temperaturschritt aufgezeichnet [65]. Die thermogravimetrischen Messungen sind für die Si/C-Komposite mit einem STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH) und für die Si/PANI-Komposite mit einem TGA Q500IR (TA INSTRUMENTS) durchgeführt worden.

### **3.3.2 CHNS-Analyse**

Die CHNS-Analyse ist nach den zu untersuchenden Elementen Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Stickstoff (N) und Schwefel (S) benannt und funktioniert ähnlich wie die Methode der thermogravimetrischen Analyse. Nach der exakten Einwaage des Materials wird dieses unter Sauerstoff katalytisch verbrannt. Im Anschluss werden die gasförmigen Produkte mittels Trägergas (Helium) über einen Kupfer- oder Wolframdraht geführt, um Verbrennungsprodukte wie Stickoxide zu reduzieren. Im Anschluss ist es möglich, die erwarteten Reaktionsprodukte  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{SO}_2$  in einem angeschlossenen Gaschromatographen zu analysieren und mit der Information über die Einwaage zu quantifizieren [66]. Die CHNS-Analysen der Komposite sind nach DIN EN ISO/IEC 17025:2005 mit einem EURO EA Element Analysator (EURO VECTOR) erstellt worden.

## **3.4 Fourier-Transformation Infrarot Spektroskopie (FTIR)**

Infrarote Strahlung liegt im Wellenzahlbereich von  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ . In der Infrarotspektroskopie macht man sich die Wechselwirkung von infraroter elektromagnetischer Strahlung mit Materie zu nutze. Durch Adsorption von IR-Strahlung werden Moleküle zur Schwingung und Rotation angeregt. Dabei besitzen die verschiedenen Verbindungen, beispielsweise funktionelle Gruppen organischer Moleküle, charakteristische Schwingungen. Anhand der Absorptionsbanden der funktionellen Gruppen lassen sich diese identifizieren. Die Energie, bei der ein Absorptionspeak gemessen wird, entspricht der Schwingungsenergie einer chemischen Bindung in einem Molekül. Normalschwingungen sind bestimmte Bewegungen von Atomen bzw. Atomgruppen im Molekül. Sie werden als voneinander unabhängig betrachtet. Des Weiteren darf eine Schwingung keine andere Normalschwingung im Molekül anregen. Die Bewegungen der Atome können in alle drei Raumrichtungen erfolgen. Ein System von  $N$  Massenpunkten hat also  $3N$  Freiheitsgrade. Jedoch führen drei Bewegungen in der gleichen Richtung bei gleichzeitiger Verschiebung

des Schwerpunktes nicht zu einer IR-aktiven Schwingung. Bei linearen Molekülen (wie  $\text{CO}_2$ ) beträgt die Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade folglich  $3N - 5 = 4$ . Die Vorteile der FTIR-Messmethode sind unter anderem die Möglichkeit der Mehrkomponentenmessung, die gute Empfindlichkeit, die ausgezeichnete Selektivität und die Schnelligkeit bzw. Einfachheit einer Kalibrierung [67]. IR-Spektren verwenden oft die Einheit Wellenzahl ( $\text{cm}^{-1}$ ), diese Einheit hat den Vorteil, dass sie linear mit der Energie ansteigt. Die Wellenzahl  $\bar{\nu}$  beschreibt die Anzahl der elektromagnetischen Wellen auf einer Strecke von einem Zentimeter und wird in Formel 12 beschrieben.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad \text{Formel 12}$$

Dabei ist  $c$  die Lichtgeschwindigkeit und  $\nu$  die Frequenz (Anzahl Schwingungen pro Sekunde). Das FTIR-Spektrometer zählt zu den dispersiven Spektrometern, bei denen die Wellenlängenselektionen variabel sind. Im Infrarot-Spektrometer werden Planck'sche Strahler als Strahlungsquelle verwendet [67].

Für die Untersuchung von Pulvern wird die Methode der diffusen Reflektion angewendet, die auch als Kubelka-Munk-Reflexion bezeichnet wird. Hierfür wird der erzeugte Strahl auf die Probenoberfläche geleitet. Die von der Probe gestreute Strahlung besteht zum einen aus der von der Oberfläche reflektierten Strahlung und zum anderen aus der teilweise absorbierten Strahlung, die durch innere Streuprozesse wieder an die Oberfläche gebracht wird [68]. Mit Hilfe der Fourier-Transformation werden die am Detektor ankommenden Signale in eine Summe von Sinusfunktion unterschiedlicher Frequenzen und Amplituden zerlegt. Die mathematische Transformation der originalen Daten macht es möglich, die Daten mit geeigneten Funktionen zu filtern und weiter zu verwerten. Die FTIR-Spektren der in dieser Arbeit erstellen Proben sind mit einem IFS66v/S Fourier-Spektrometer (BRUKER) aufgenommen worden.

### 3.5 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die dynamische Lichtstreuung wird auch Photonenkorrelationsspektroskopie oder Quasi-elastische Lichtstreuung genannt. Sie wird angewendet, um die Größe von kleinsten Teilchen (z.B. in Kolloiden) zu bestimmen. Wenn ein Laser auf eine kolloide Dispersion strahlt, wird das Laserlicht an den Kolloiden gestreut (Tyndall-Effekt). Alle Moleküle, Kolloide und Partikel bewegen sich in Dispersionen, abhängig von ihrem Diffusionskoeffizienten, mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten in verschiedene Richtungen. Aufgrund dieser sogenannten Brown'schen Molekularbewegung weist die Intensität des an den Partikeln gestreuten Laserlichtes zeitliche Schwankungen auf. Ermittelt man nun aus den Schwankungen den Diffusionskoeffizienten  $D$  der Kolloide, so lässt sich der Teilchenradius über die Stokes-Einstein-Beziehung (Formel 13) bestimmen [62].

$$D = \frac{kT}{6\eta\pi r} \quad \text{Formel 13}$$

In Formel 13 steht  $k$  für die Boltzmannkonstante,  $T$  für die Temperatur,  $\eta$  für die Viskosität des Dispersionsmittels und  $r$  für den Teilchenradius der Kolloide. Kleine Partikel besitzen einen höheren Diffusionskoeffizienten, da sie sich vergleichsmäßig schnell bewegen. Das zugehörige Streulichtsignal ist demnach hochfrequent. Das erhaltene Frequenzsignal kann über Photonenkorrelationstechniken oder Fourier Analyse ermittelt und in eine Größenverteilung umgerechnet werden.

Der Messaufbau einer dynamischen Lichtstreuung entspricht dem Goniometerprinzip, dabei kann der Winkel des Streulichts variabel eingestellt werden. Der Winkel, in dem das gestreute Licht auf den Detektor fällt, ist theoretisch nicht von Bedeutung. Um Reflexe von gestreutem Licht zu unterscheiden, existieren optimierte Geometrien. Als Lichtquelle dient ein Laser, der auf die Probe gerichtet wird. Die Probe wird als Dispersion in einer Küvette vorgelegt, die gegebenenfalls mittels integrierem Thermostaten temperiert werden kann [62]. Die Partikelgrößenverteilung in flüssiger Dispersion wurde hier mit einem Zetasizer Nano ZS (MALVERN) untersucht.

### 3.6 BET-Methode

Mit Hilfe der BET-Methode kann durch Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von Gasen die Oberfläche und Porosität von Feststoffen bestimmt werden. Unter Adsorption versteht man die Anlagerung von flüssigen oder gasförmigen Teilchen (Adsorptiv) an die Oberfläche eines Festkörpers oder einer Flüssigkeit (Adsorbens). Liegen chemische Bindungen zwischen Adsorbens und adsorbierten Teilchen (Adsorbat) vor, so spricht man von Chemisorption. Wirken jedoch nur schwächere van der Waals Kräfte zwischen den Molekülen, so spricht man von Physisorption. Im Gegensatz zur Chemisorption können bei der Physisorption mehrere Adsorbatschichten gebildet werden. Des Weiteren ist die Physisorption komplett reversibel und erfolgt an allen Feststoffen und mit allen Gasen unterhalb ihrer kritischen Temperatur.

Die Adsorption ist ein komplexer Prozess, aus diesem Grund entwickelten Brunauer Emmet und Teller eine vereinfachte Betrachtung der Polyschichtabsorption von Gasen an Festkörperoberflächen. Hierbei geht man von gleichwertigen Adsorptionsplätzen in jeder Schicht aus, wobei berücksichtigt wird, dass jedes adsorbierte Teilchen einer Schicht wieder als ein möglicher Adsorptionsplatz für die nächste Schicht dient. Die mathematische Beschreibung dieser Annahmen wird in Formel 14 dargestellt, in der  $\Gamma$  für das adsorbierte Gasvolumen steht. Trägt man den Ausdruck auf der linken Seite von Formel 14 gegen  $p/p_0$  (Druck des adsorbierten Gases/ Gleichgewichtsdampfdruck) auf, so lassen sich aus Ordinatenabschnitt und Steigung der resultierenden Geraden die Proportionalitätskonstante  $K$  und das adsorbierte Gasvolumen einer Monoschicht  $\Gamma_m$  ermitteln [62].

$$\frac{p}{\Gamma(p_0 - p)} = \frac{1}{K\Gamma_m} \frac{p(K-1)}{p_0 K \Gamma_m} \quad \text{Formel 14}$$

Mit Kenntnis über das adsorbierte Gasvolumen, lässt sich im Anschluss die spezifische Oberfläche  $O_{\text{spez}}$  der Probe mit Formel 15 bestimmen. Wobei  $\omega$  den Platzbedarf eines Adsorbatmoleküls und  $N_A$  die Avogadro-Konstante beschreibt.

$$O_{\text{spez}} = N_A \Gamma_m \omega \quad \text{Formel 15}$$

Bei der Durchführung der Stickstoffadsorption wird die zu untersuchende Probe zuerst im Vakuum erhitzt, um Oberflächenverunreinigungen zu entfernen. Nach dem Abkühlen wird die Probe mit flüssigem Stickstoff temperiert und eine gewisse Menge an gasförmigem Stickstoff in den Probenraum geführt. Über die Menge an adsorbiertem Stickstoff lässt sich dann die spezifische Oberfläche der Probe bestimmen [69]. Sowohl die spezifische Oberfläche als auch die Porosität der für diese Arbeit hergestellten Komposite konnten mit einem Quantachrome Nova 2200 BET (Quantachrome Instruments) ermittelt werden.

### 3.7 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie oder Dreieckspannungsmethode ist ein Verfahren zur Aufnahme von Strom-Spannungs-Kurven. Mit ihr lassen sich Prozesse an Elektroden untersuchen. Die Messtechnik bedingt in der Regel drei Elektroden: eine Arbeitselektrode, eine Gegenelektrode und eine Referenzelektrode. Um Strom-Spannungs-Kurven zu erhalten, wird das Potenzial an der Arbeitselektrode zyklisch zwischen zwei Potenzialzuständen variiert. Dies geschieht in der Regel, indem man alternierend eine ansteigende und eine abfallende Spannung zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode anlegt. Trägt man die Spannung gegen die Zeit auf, so erhält man einen dreieckförmigen Spannungsverlauf (Abb. 13), dem die Dreiecksspannungsmethode ihren Namen verdankt.

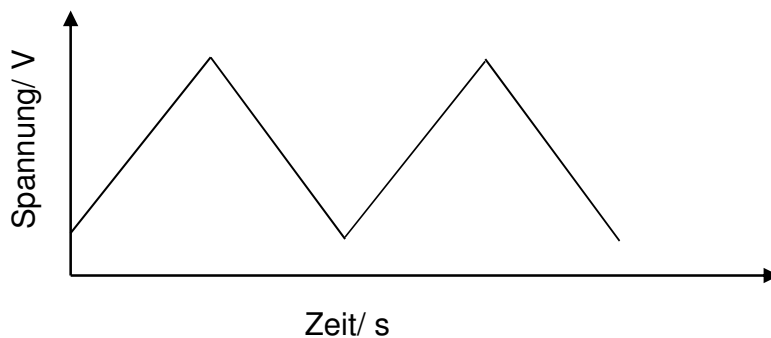


Abb. 13. Graphische Darstellung des zeitlichen Spannungsverlaufs eines Cyclovoltammogramms

Während der Aufnahme des Cyclovoltammogramms wird die resultierende Stromstärke in Abhängigkeit des angelegten Potentials gemessen. Bei bestimmten Potenzialen kann

es an der Arbeitselektrode zu elektrochemischen Reaktionen, beispielsweise Redox-Reaktionen kommen, diese verursachen dann Stromspitzen in der resultierenden Strom-Spannungs-Kurve. Man unterscheidet im Cyclovoltammogramm Hin- und Rücklauf. Steigt die Spannung im Hinlauf an, so finden Oxidationsprozesse an der Arbeitselektrode statt, da diese als Anode fungiert. Bei abfallender Spannung fungiert die Arbeitselektrode als Kathode, demnach kommt es hier zu Reduktionsprozessen an der Oberfläche. Wenn die Elektrodenoberfläche vollständig oxidiert bzw. reduziert ist, nimmt die Stromstärke wieder ab, da es aufgrund des Konzentrationsprofils an der Oberfläche zu keinen weiteren Elektrodenreaktionen kommt. In der Cyclovoltammetrie unterscheidet man irreversible und reversible Prozesse. Von reversiblen Prozessen (wie in Abb. 14 dargestellt) spricht man, wenn die Ladungsbilanz aller elektrochemischen Redoxprozesse ausgeglichen ist [12]. An den Phasengrenzen der Elektroden herrscht ein thermodynamisches Gleichgewicht, das durch die Nernst-Gleichung beschrieben werden kann [70].

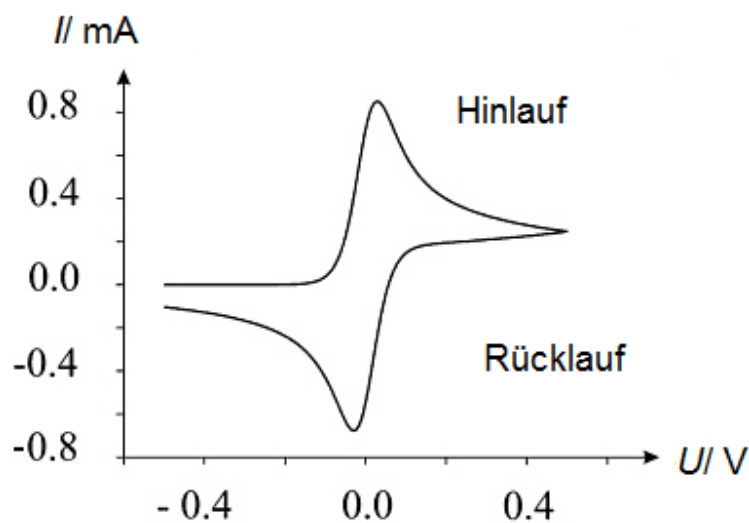


Abb. 14: Cyclovoltammogramm einer reversiblen Reaktion [71]

Bei einer irreversiblen Reaktion kommt es lediglich zu einer Oxidation bzw. zur Reduktion. Da kein thermodynamisches Gleichgewicht vorliegt, ist die Nernst-Gleichung für diesen Fall nicht anwendbar [70]. Aktivmaterialien für eine Sekundärbatterie sollten im Normalfall nur reversible Reaktionen zeigen, aus diesem Grund werden an dieser Stelle die irreversiblen Reaktionen nicht weiter beschrieben.



Eine wichtige Größe, um Elektrodenprozesse besser zu differenzieren, ist die Potenzialvorschubgeschwindigkeit (Scanrate) mit der das Cyclovoltammogramm aufgenommen wird. Die Scanrate  $\nu$  liegt in der Regel zwischen  $10 \mu\text{V s}^{-1}$  und  $1 \text{ V s}^{-1}$  und wird durch Formel 16 beschrieben. Sie ergibt sich aus der Potenzialänderung  $\Delta\phi$  in Abhängigkeit von der Zeit  $t$ .

$$\nu = \frac{d\Delta\phi}{dt}$$

Formel 16

Zelltests und Cyclovoltammetrie wurden für das Si/C-Komposit mit einem Batterietester der CTS-Lab Serie (BASYTEC) durchgeführt. Die elektrochemische Charakterisierung des Si/PANI-Komposit erfolgte an einem Maccor Series 4400 (MACCOR).

## 4. Konzepte der synthetisierten Komposit-Typen

Wie bereits in Kapitel 2.1.1 erwähnt, ist Silicium das vielversprechendste Aktivmaterial für Anoden in Lithium-Ionen-Batterien. Allerdings ist es während des Lade/Entlade-Prozesses einer ständigen Volumenänderung ausgesetzt, die bis zu 300% der Ausgangsgröße beträgt. Die ständige Expansion und Kontraktion des Materials führt zu einer mechanischen Instabilität der Anode. Ebenso wird die SEI bei jeder Volumenausdehnung aufgebrochen, was zu einer ständigen Neubildung der SEI führt, welche dadurch immer umfangreicher wird und so den Lithium-Ionen-Fluss zur Anode hin und aus der Anode heraus blockiert. Um in einer Siliciumanode eine verbesserte mechanische Stabilität zu erzielen und ein ständiges Aufbrechen und Neubilden der SEI zu verhindern, wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei Kompositarten hergestellt, die beide auf Siliciumnanopartikeln basieren (vgl. Abschnitt 2.1.1.1). In beiden Ansätzen sind die Siliciumpartikel von einem leitfähigen Matrixmaterial umgeben, um den Elektronentransport zwischen Silicium und Ableiter zu gewährleisten. Das erste Material (Si/C-Komposit) ist besonders porös, um sowohl die Einlagerung der Siliciumpartikel als auch den Transport von Lithium-Ionen innerhalb der Anode zu gewährleisten. Das zweite Material (Si/PANI-Komposit) soll die Flexibilität eines Polymers ausnutzen, um sich zum einen der Volumenänderung anzupassen und zum anderen die Siliciumnanopartikel vom Elektrolyten abzuschirmen. In den folgenden Unterkapiteln werden die beiden ausgewählten Ansätze näher erläutert.

Die Synthese der beiden Komposite wird in Abschnitt 5 vorgestellt. In Abschnitt 6 werden die Komposite charakterisiert und auf ihre Tauglichkeit als Aktivmaterial für Anoden überprüft. Im Idealfall hätten sie sowohl eine höhere Kapazität als Graphit als auch eine bessere Zyklenstabilität als pures Silicium. Dies aufzuzeigen, ist Ansatz und Ziel der für diese Arbeit durchgeführten Experimente.

## 4.1 Si/C-Komposit

Ziel ist ein Komposit, das aus einer porösen Kohlenstoffmatrix besteht, in welchem Siliciumnanopartikel in den Poren verteilt vorliegen. Wie in Abschnitt 2.5 schon erwähnt, ist eine Kohlenstoffoberfläche für die SEI-Bildung von Vorteil, des Weiteren ist Kohlenstoff leitfähig und es lässt sich durch die richtige Behandlung eine poröse Struktur in ihm erzeugen [72]. Um die Siliciumnanopartikel in eine poröse Kohlenstoffmatrix einzubringen, sind diese zuvor in einem organischen Polymer dispergiert worden, welches im Anschluss unter definierten Bedingungen pyrolysiert wurde. Die poröse Struktur der Kohlenstoffmatrix wurde durch eine weitere Temperaturbehandlung erzeugt (vgl. Abschnitt 5.2). Im Si/C-Komposit sollten die Siliciumnanopartikel homogen verteilt im Kohlenstoff vorliegen und über die poröse Struktur der Matrix zugänglich sein (siehe Abb. 15).

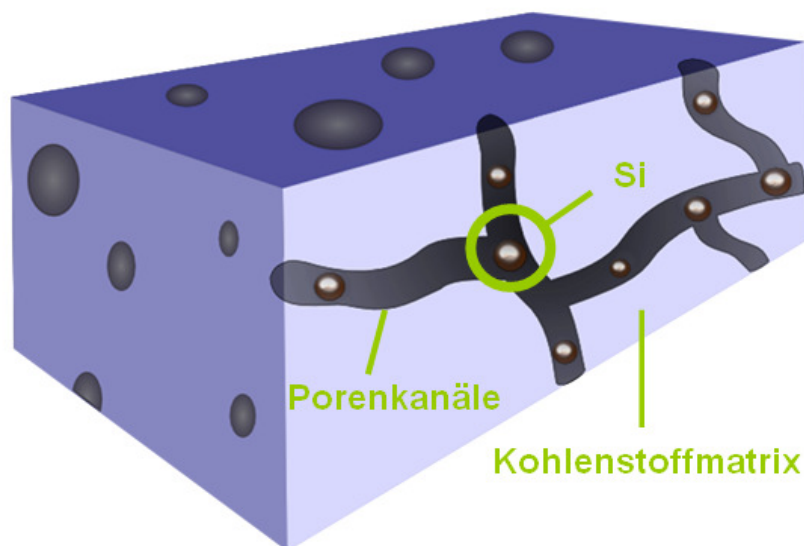


Abb. 15: Schematische Darstellung von Siliciumnanopartikeln in einer porösen Kohlenstoffmatrix

In der Modellvorstellung sollen während der Lithiierung (Laden) Lithium-Ionen durch die Poren zu den Siliciumnanopartikeln wandern. Diese können dann die Lithium-Ionen aufnehmen und sich gleichzeitig in der porösen Kohlenstoffmatrix ausdehnen, ohne die elektrische Anbindung zu verlieren und die äußere Matrix nennenswert zu schädigen. Beim

Entladen ist es den Siliciumpartikeln daraufhin möglich, die Lithium-Ionen wieder abzugeben, welche die Matrix durch die Poren wieder verlassen, um zur Gegenelektrode zurückzuwandern.

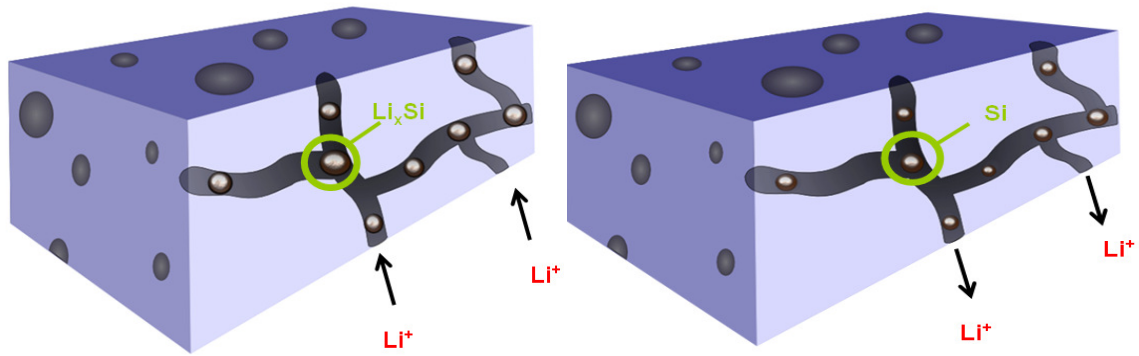


Abb. 16: Schematische Darstellung des Lade- und Entladevorgangs im Si/C-Komposit

## 4.2 Si/PANI-Komposit

Ziel ist hier ein Komposit, in dem die Siliciumpartikel homogen von leitfähigem Polyanilin ummantelt sind. Mit dem Si/PANI-Komposit, schematisch dargestellt in Abb. 17, wird der Ansatz von einer flexiblen Matrix für Silicium verfolgt. Wie in Abschnitt 5.3 näher beschrieben, ist ausschließlich HCl-dotiertes Polyanilin (Emeraldinbase) verwendet worden, das elastischer ist als undotiertes PANI [73]. Dies bedeutet, dass die Polymerketten des Polyanilins, die in der Regel als Knäuel vorliegen, in der Lage sind, sich bei Belastung zu strecken und ebenfalls nach Ende dieser Belastung wieder in energetisch günstigere Polymerknäuel zu relaxieren [74].

So ist die Polymermatrix aufgrund ihrer Flexibilität mechanisch belastbarer als eine feste Kohlenstoffmatrix. In einem Komposit, in dem Siliciumpartikel fein verteilt in einer Polymermatrix liegen, sollte es möglich sein, dass sich das Polymer während der Lithiierung von Silicium mit ausdehnt (Abb. 17) und sich nach Abgabe der Lithium-Ionen wieder zusammen zieht, ohne dass die mechanische Stabilität des Komposits beeinflusst wird. Des Weiteren schirmt das Polymer in einem gewissen Maße die Siliciumnanopartikel vom Elektrolyten ab, was bei der SEI-Bildung von Vorteil sein kann, da so die Bildung von schwerlöslichen Siliciumspezies vermieden wird (vgl. Abschnitt 2.2) [40]. Aus der Vielzahl leitfähiger Polymere ist Polyanilin ausgewählt worden, da es eines der wenigen leitfähigen Polymere ist, die an der Luft stabil sind.

Bei der Herstellung des Komposits war beabsichtigt, dass sich eine geschlossene Polymerhülle um die Siliciumnanopartikel bildet und diese so einschließt. Die Leitfähigkeit der einhüllenden Polymermatrix sollte durch Dotierung des Polyanilins sichergestellt werden. Eine detaillierte Beschreibung der Synthese ist in Abschnitt 5.3 zu finden.



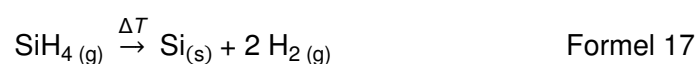
Abb. 17: Schematische Darstellung des Si/PANI-Komposits vor (links) und nach Lithiierung (rechts)

## 5. Synthese

Im folgenden Kapitel wird die Herstellung des Si/C und des Si/PANI-Komposits besprochen. Obwohl die Synthese der Siliciumnanopartikel kein Element dieser Arbeit war, wird auch ihre Herstellung in diesem Kapitel kurz aufgeführt, da sie Grundbestandteil der Komposite sind. Zudem sind die Siliciumnanopartikel im Rahmen dieser Arbeit bearbeitet und funktionalisiert worden.

### 5.1 Siliciumnanopartikel

Die für die Herstellung der Komposite verwendeten Siliciumnanopartikel sind durch Gasphasen-Synthese hergestellt worden [75]. Die Gasphasensynthese ist eine Bottom-up-Methode, das heißt, die Partikel entstehen nicht durch Zerkleinerung von größeren Partikeln (Top-down-Methode) sondern durch Aufbau von Strukturen aus einzelnen Atomen oder Molekülen. Dies hat den Vorteil, dass das entstehende Material wesentlich homogener und oft auch preisgünstiger ist. Zur Synthese wurde der verdünnte Precursor Monosilan (10–40 ml/100 ml in einer Ar/H<sub>2</sub>-Atmosphäre) in einem vertikal orientierten Rohrfen bei 1000°C thermisch zu Silicium und Wasserstoff zersetzt (siehe Formel 17). Eine schematische Zeichnung des Rohrofens, auch Heißwand-Reaktor genannt, sowie das sich bei 1000°C auf der Reaktorachse einstellende Temperaturprofil sind in Abb. 18 dargestellt.



Wie in Formel 17 beschrieben, zersetzt sich Silan im Reaktor zu Siliciumclustern und Wasserstoff. In den heißeren Zonen des Reaktors wachsen die Cluster zu Nanokristallen mit Kristallitgrößen von wenigen zehn Nanometern zusammen. Diese wiederum bilden durch Versinterungsprozesse polykristalline Partikel von einigen hundert Nanometern. Ob die Nanokristallite versintern oder agglomerieren hängt von der Partikelkonzentration im Reaktor, der Verweilzeit in der heißen Zone und dem Temperatur-Zeit-Profil ab [75]. Wenn zwei oder mehr Primärpartikel aufeinander treffen, so kommt es zunächst auf Grund von Adhäsionskräften zu einer Koagulation der Partikel. Entscheidende Größen für den weiteren Verlauf sind die Kollisionszeit (mittlere freie Flugzeit der Partikel) und die

Koaleszenzzeit (Sinterzeit), die die Dauer des Zusammenwachsens von zwei Partikeln beschreibt.

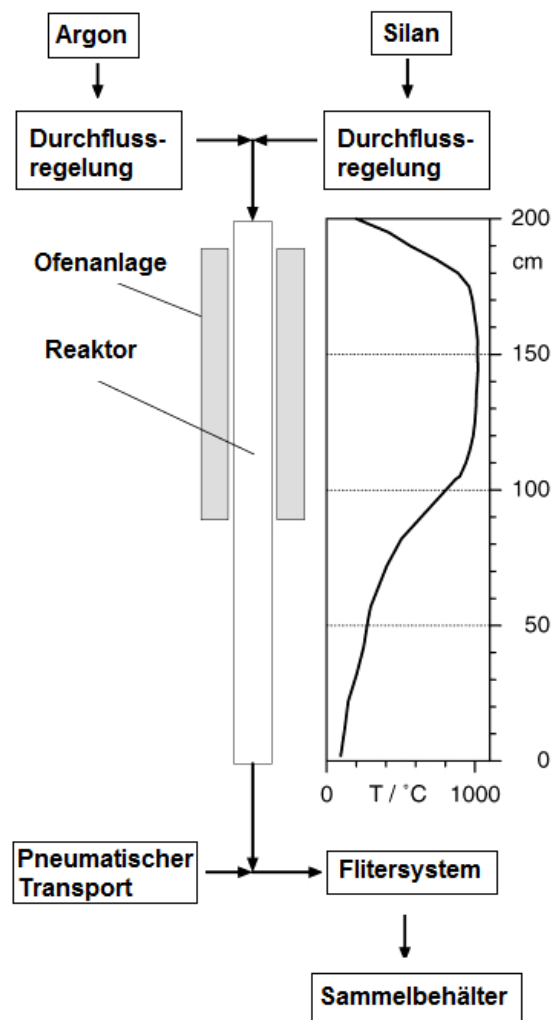


Abb. 18: Schematische Darstellung des verwendeten Heiwandreaktors  
(inkl. des auf der Reaktorachse gemessenen Temperaturprofils) [75]

Ist die Sinterzeit kleiner als die Kollisionszeit, z.B. bei hohen Temperaturen, so kommt es zur Versinterung zweier koagulierter Partikel. Sind die Werte für Kollisionszeit und Sinterzeit gleich hoch, kommt es zur Agglomeration (harte Agglomerate) der koagulierten Partikel. Bei niedrigeren Temperaturen kann es passieren, dass die Kollisionszeit kleiner als die Sinterzeit ist, in einem solchen Fall kommt es ebenso zur Agglomeratbildung. Diese

sogenannten weiche Agglomerate werden allerdings nur durch schwache van der Waals-Kräfte zusammengehalten [76].

Um die elektrischen Eigenschaften der Siliciumnanopartikel zu verändern (z.B. Leitfähigkeit), können diese beispielsweise mit Bor (p-Dotierung) oder Phosphor (n-Dotierung) dotiert werden. Dies erfolgt durch Zumischung einer bestimmten Menge Diboran bzw. Phosphin zum Prekursorgas. Wie bereits in Abschnitt 2.1.1.1 beschrieben, zeigen p-dotierte Siliciumnanopartikel eine bessere Zyklenstabilität als undotierte oder n-dotierte Siliciumnanopartikel. In den folgenden Versuchen wurden deshalb ausschließlich Bor-dotierte (Stoffmengenanteil 1%) Siliciumnanopartikel verwendet.

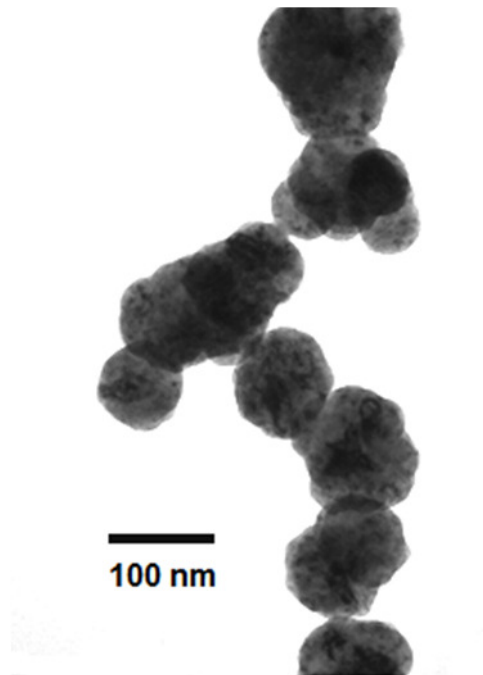


Abb. 19: TEM Aufnahme von Siliciumnanopartikeln aus dem Heißwand-Reaktor  
(Messung: H. Grimm)

Die für die folgenden Versuche produzierten Nanopartikel besaßen im Durchschnitt eine Kristallgröße von ca. 40 nm. Wie in der TEM Aufnahme von Siliciumpartikeln aus einen Heißwandreaktor (Abb. 19) zu erkennen ist, waren die Primärpartikel teilweise versintert und zu Agglomeraten zusammen gelagert. So ergaben sich längliche, verzweigte Siliciumagglomerate deren Größe bei einigen hundert Nanometern lag.



## 5.2 Si/C-Komposit

Wie bereits in Abschnitt 4 beschrieben, wurden verschiedene Ansätze verfolgt, um Siliciumpartikel in eine leitfähige Matrix einzubinden. Als eine Möglichkeit wurde – in Analogie zur Herstellung von hochporöser Aktivkohle („Kugelskohle“ → [77]) – der Aufbau eines Komposits aus eingebetteten Partikeln in einer Kohlenstoffmatrix untersucht. Aktivkohle besteht wie Graphit aus Kohlenstoffatomen, die in Sechsecken miteinander verknüpft sind (vgl. Abschnitt 2.1). Die Sechsecke besitzen allerdings eine willkürliche Anordnung. Die Herstellung von Aktivkohle erfolgt unter anderem durch die Pyrolyse von Polystyrol. Da das erzielte Komposit Siliciumpartikel beinhalten soll, müssen die Partikel zuvor im Polystyrol eingebettet werden. Dafür ist es notwendig, die Partikel als erstes in Styrol einzudispersieren, welches anschließend polymerisiert wird. Im letzten Schritt kann das beladene Polymer mit einem definiertem Temperaturprogramm pyrolysiert werden (Abb. 20).

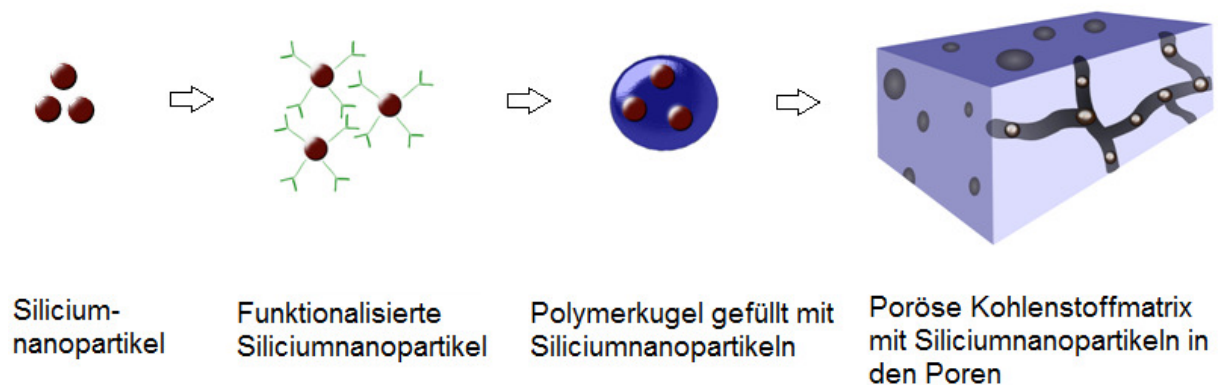
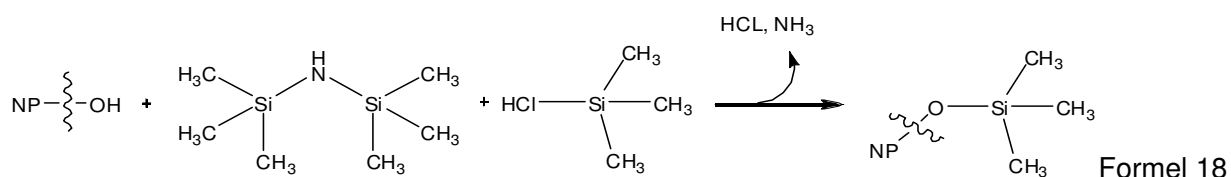


Abb. 20: Schema zur Synthese des Si/C-Komposits

Ausgangsmaterial für das Si/C-Komposit waren Bor dotierte Siliciumnanopartikel, die wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, in einem Heißwandreaktor (Abb. 18) hergestellt worden sind [75]. Da größere Siliciumagglomerate bei einer Lithiierung die Poren der Kohlenstoffmatrix zerstören könnten, wurden die Partikel vor der weiteren Verarbeitung gemahlen. So konnten größere Agglomerate (Aggregate [78]) aufgebrochen werden. Die Vermahlung erfolgte in einer Nassmühle mit dem Lösungsmittel Ethanol (NETZSCH). Um eine möglichst homogene Partikelgrößenverteilung zu erhalten, wurde in drei Schritten von jeweils 30 Minuten mit 300, 100 und 50 µm Mahlkugeln gearbeitet. Damit die Partikel im Anschluss

in ein Monomer (Styrol) eindispersiert werden konnten, war zunächst eine hydrophobe Oberfläche auf den Partikeln notwendig. Eine Oberflächenfunktionalisierung kann mittels Silylierung erzeugt werden. Dabei macht man sich die natürliche Oxidhülle von Siliciumnanopartikeln und die Reaktivität von Silylierungsreagenzien mit Sauerstoff zu nutze. Um den Grad der Silylierung zu erhöhen wurden, wie in der Literatur [79] beschrieben, gleichzeitig zwei Silylierungsreagenzien eingesetzt. Für die Funktionalisierung wurden die getrockneten Nanopartikel in einem Kolben mit Septum und Hahn vorgelegt. Der Kolben wurde evakuiert und im Ölbad auf 175°C geheizt (Abb. 21). Anschließend wurden die Silylierungsreagenzien Trimethylsilylchlorid (TMSCl) und Hexamethyldisilazan (HMDS) im Überschuss simultan durch das Septum injiziert. Mit Eintritt in den Kolben verdampften beide Stoffe. HMDS reagierte an der Oberfläche der Siliciumnanopartikel zu dem gewünschten Produkt und Ammoniak (Formel 18). TMSCl diente unter der Abspaltung von HCl als weiterer Silylgruppendonator [79]. Nach 1 h sind das Ölbad entfernt und die Nebenprodukte NH<sub>3</sub> und HCl durch Evakuierung des Kolbens vom Produkt getrennt worden [80].



Die hydrophobisierten Siliciumnanopartikel konnten darauf mittels Ultraschall in Styrol dispersiert werden. Aufgrund der besseren Handhabung bei der späteren Pyrolyse im Drehtrommelofen musste das Styrol mit den Siliciumpartikeln so polymersiert werden, dass partikelbeladene Polystyrolkugeln entstehen. Da die Polymerkugeln für die weitere Verarbeitung möglichst klein sein sollten, jedoch groß genug sein müssen, um die Siliciumnanopartikel aufzunehmen, wurde das Verfahren der Emulsionspolymerisation gewählt, um Polystyrolkugeln im Mikrometerbereich zu erhalten [81]. Die Emulsionspolymerisation gehört zu den radikalischen Polymerisationen. Sie findet in wässriger Phase statt. Zur Durchführung der Emulsionspolymerisation ist voll-entionisiertes Wasser im Kolben mit KPG®-Rührer und Hahn vorgelegt worden (Abb. 21). Unter Stickstoff wurde das Wasser bei 90° gerührt. Dann wurde die wasserunlösliche Dispersion aus Siliciumnanopartikeln

in Styrol, Divinylbenzol und Azobisisobutylnitril (AIBN) zum Wasser hinzugegeben und 3 h gerührt. Durch die Zugabe des nicht wasserlöslichen Monomers Styrol zu der wässrigen Phase kam es zur Bildung einer Emulsion.

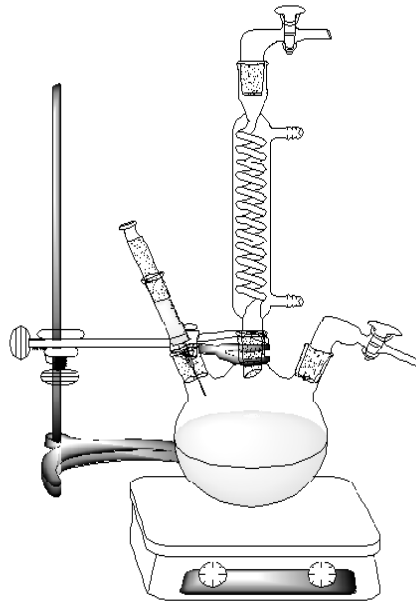
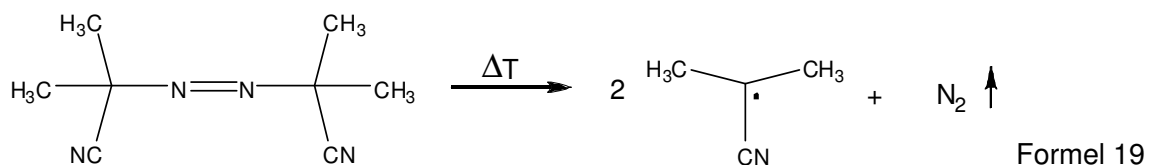


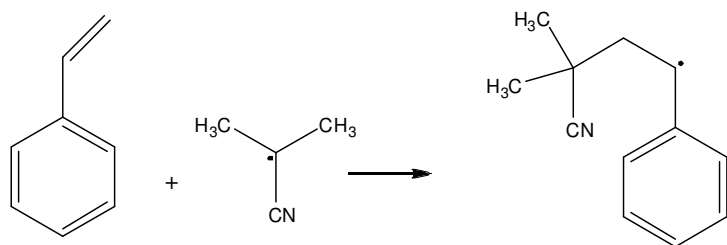
Abb. 21: Schematischer Aufbau zur Silylierung der Nanopartikel und zur Polymerisation des partikelbeladenen Styrols. Zu sehen sind ein Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Septum zum Einführen von Spritzen und zwei Hähnen, die für die Stickstoffatmosphäre im Kolben notwendig sind

Der dem Monomer zugesetzte Radikalstarter AIBN initiiert die Polymerisation durch die thermolytische Spaltung in zwei Radikale (Formel 19). Diese entstandenen Radikale reagieren mit Styrolmolekülen und lösen so eine Kettenpolymerisation aus. In der Regel greift das Radikal die olefinische Doppelbindung an (Formel 20).

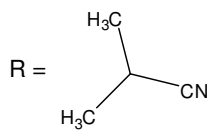
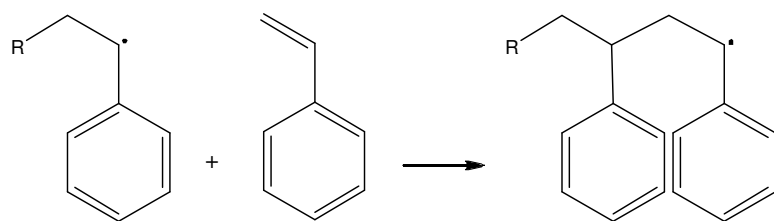


Das weitere Kettenwachstum verläuft über sog. „Kopf-Schwanz Verknüpfungen“ (Formel 21) [82]. Divinylbenzol dient als Vernetzer, der zwischen den Polystyrolmolekülen Brücken-

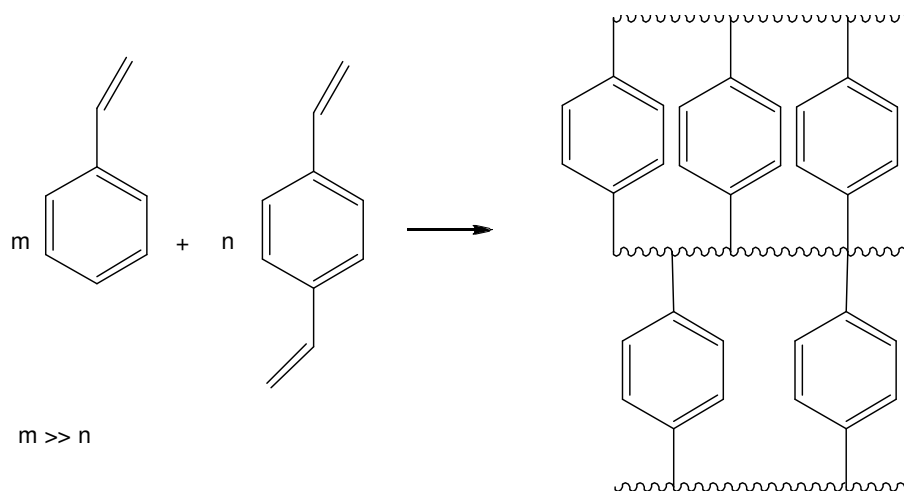
cken ausbildet, um so das Polymer zu einem kovalenten Netzwerk zu festigen (siehe Formel 22) [83]. Ein vernetztes Polymer hat den Vorteil, dass es in keinem Lösungsmittel löslich und des Weiteren nicht mehr schmelzbar ist.



Formel 20



Formel 21



Formel 22

Das Produkt der Polymerisation wurde im Anschluss abfiltriert und mit Methanol gewaschen, um organische Reste zu entfernen. Zuletzt konnten die partikelbeladenen Polystyrolkugeln an der Luft getrocknet werden.



Abb. 22: Aufnahme von mit Siliciumnanopartikeln gefüllten Polystyrolkugeln (Material hergestellt durch Universität Duisburg-Essen und LANXESS)

Als nächster Schritt folgte die Pyrolyse der beladenen Polymerkugeln. Als Pyrolyse bezeichnet man die thermische Zersetzung von organischen Stoffen. Da der Pyrolyseofen und das entsprechende Knowhow zunächst aufgebaut werden mussten, fanden einige Vorversuche zu Beginn der Arbeit im Rahmen einer Kooperation bei der Firma BLÜCHER statt. Während bezüglich dieser Arbeit zunächst nur die Synthese und das Dispergieren von funktionalisierten Siliciumnanopartikeln in Styrol stattfanden, übernahm die Firma LANXESS die ersten Polymerisationsversuche. Des Weiteren wurden die ersten Pyrolyseversuche bei der Firma BLÜCHER durchgeführt. Die in Abschnitt 6.2 dargestellten Ergebnisse gehören allerdings zu Kompositen, die ausschließlich im Rahmen dieser Dissertation an der Universität Duisburg-Essen hergestellt wurden.

Um die Bildung von Siliciumcarbid im Komposit zu vermeiden wurden einige Vorversuche durchgeführt. Diese zeigten, dass unter  $1100^{\circ}\text{C}$  kein  $\text{SiC}$  entsteht und somit die Pyrolyse folglich bei Temperaturen unter  $1100^{\circ}\text{C}$  ohne Schwierigkeiten erfolgen kann. Während der Pyrolyse werden Temperaturen bis zu  $950^{\circ}\text{C}$  erreicht, damit das Polymer bei höheren Temperaturen nicht schmilzt sondern in der Kugelform bleibt, wurden die Polystyrolkugeln zunächst mit 20%igem Oleum (rauchende Schwefelsäure) sulfoniert. Das angreifende Elektrophil bei einer Sulfonierung ist  $\text{SO}_3$  bzw.  $\text{SO}_3\text{H}$ . Da Oleum einen höheren  $\text{SO}_3$ -Gehalt besitzt als konzentrierte Schwefelsäure ist die Verwendung von Oleum sinnvoller, um

die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen. Bei der elektrophilen aromatischen Substitution werden die Benzolringe des Polystyrols vom Elektrophil  $\text{SO}_3$  angegriffen. Über die Bildung verschiedener Zwischenstufen ( $\pi$ - und  $\sigma$ -Komplexe) werden so Wasserstoffatome des Benzolrings durch Sulfongruppen substituiert [84].

Für die Pyrolyse wurden die mit Oleum vorbehandelten Polymerkugeln als nächstes in einem Drehtrommelofen unter konstantem Stickstofffluss (ca. 2000 sccm) vorgelegt. Die Pyrolyse erfolgte mit einem definierten Temperaturprogramm, das aus Vorversuchen und Literaturrecherche ermittelt wurde. Dabei wurde zuerst mit  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  auf eine Zieltemperatur von  $550^\circ\text{C}$  geheizt. Bei dieser Temperaturrampe verweilte der Ofen für 3h. Bis  $300^\circ\text{C}$  findet hauptsächlich eine Desulfonierung unter Abspaltung von Wasserstoff statt. Dabei bilden sich Sulfonylgruppen zwischen angrenzenden Benzolringen aus, die das Polymergerüst stabilisieren [85]. Das entweichende Gas besteht entsprechend hauptsächlich aus  $\text{SO}_2$  und Wasserdampf (Nebenprodukt der Sulfonierung). Steigt die Temperatur auf  $500^\circ\text{C}$  werden die Sulfonylbrücken unter der Bildung polyaromatischer Strukturen pyrolysiert [86]. Dabei werden laut Literatur [86] 70% des noch enthaltenen Schwefels gasförmig. Hauptsächlich wird in diesem Prozessschritt  $\text{SO}_2$  gebildet, in kleinen Mengen entsteht aber auch  $\text{H}_2\text{S}$  und elementarer Schwefel. Des Weiteren gehen durch die kontinuierliche Pyrolyse aromatischer und aliphatischer Ringe in etwa 29% des Polymers [86] in Form von gasförmigen Toluol und Styrol verloren. Im nächsten Temperaturschritt wurde der Ofen mit  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  auf  $950^\circ\text{C}$  geheizt. In diesem Temperaturbereich werden hauptsächlich neue Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungen geknüpft. Dadurch erfolgt die Bildung höherer aromatischer Strukturen. Ab  $800^\circ\text{C}$  kann man davon ausgehen, dass eine Aromatisierung der Kohlenstoffstruktur stattgefunden hat [86], denn bis zu dieser Temperatur sind laut Literatur aliphatisch gebundene Kohlenstoffe nachweisbar [86]. Ein höherer aromatischer Charakter resultiert in einer höheren Leitfähigkeit des Materials [86].

Als letzter Schritt der Pyrolyse erfolgte bei der Herstellung von Aktivkohle ein sogenannter Aktivierungsprozess, bei dem die Porosität der Kohlenstoffmatrix durch Wasserdampf eingestellt werden soll. Die Siliciumpartikel würden bei Kontakt mit Wasserdampf jedoch oxidieren. Da  $\text{SiO}_2$  allerdings für die Verwendung in Anoden von Lithium-Ionen-Batterien inaktiv ist, muss eine Oxidation verhindert werden. Aus diesem Grund sowie zur Entfernung von verbliebenen Schwefelresten wurde das Carbonisat, im Unterschied zur Aktivierung

mit Wasser, nach der Pyrolyse bei 950°C für 2 h mit einer Wasserstoff/ Stickstoff Mischung (1:10) (2000 sccm) behandelt. Hierbei wurde eine poröse Struktur im Komposit verstärkt, indem unter anderem die Schwefelreste aus dem Komposit entfernt wurden. Durch die Entstehung der flüchtigen Gase bleiben Poren in der Kohlenstoffmatrix zurück [87]. Dieser Schritt ist an einen Prozess aus der Erdölaufreinigung angelehnt [88]. Das als thermisches Cracken bezeichnete Verfahren dient der Entschwefelung von Erdölfraktionen [89].



Abb. 23: Foto des Drehtrommelofens, der zur Pyrolyse der Polystyrolkugeln verwendet wird

Zur Begründung der Temperatúrauswahl des Aktivierungsprozesses muss erklärt werden, dass mit steigender Pyrolysetemperatur Porendurchmesser und Oberfläche von Kohlenstoff, auf Grund der Entstehung flüchtiger Komponenten, zunehmen [90]. Ebenso weiß man, dass die Oberfläche des Kohlenstoffs ab Temperaturen über 900°C wieder kleiner wird. Man geht hierbei davon aus, dass Zersetzungsprodukte Schmelzen bilden, die daraufhin einige bereits gebildete Poren blockieren [91]. Um also ein Komposit zu erhalten, dessen Poren groß genug sind, um die Lithium-Ionen aufzunehmen und dessen Oberfläche klein genug ist, um eine unnötige Ausbreitung der SEI zu verhindern, wurde für die Herstellung einer porösen Struktur eine Temperatur von 950°C ausgewählt.



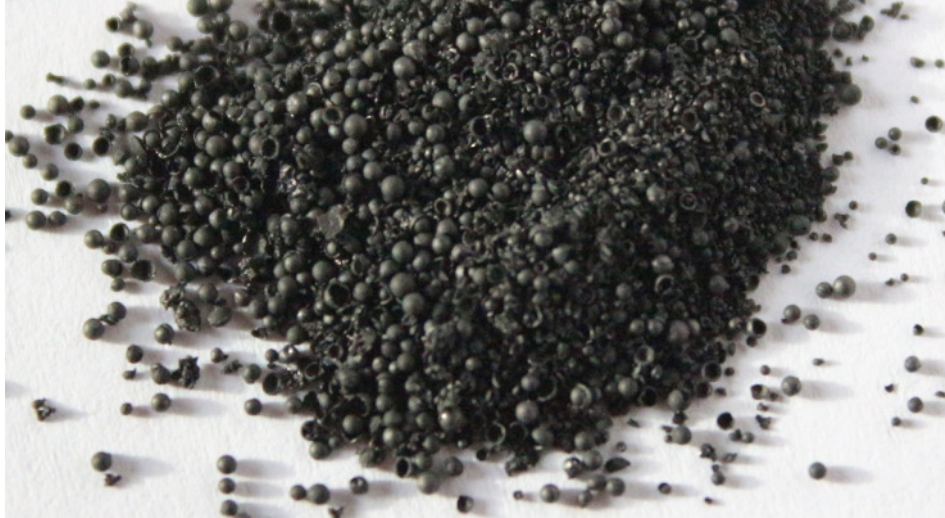


Abb. 24: Aufnahme der gefüllten Polystyrolkugeln nach der Pyrolyse (Material hergestellt durch Universität Duisburg-Essen/ LANXESS und BLÜCHER)

Da das Produkt nach der Synthese sehr grobkörnig war und die im Labor mit einem Motorrakel herzustellenden Elektroden in der Regel eine Schichtdicke in der Größenordnung von 100  $\mu\text{m}$  besitzen, wurde das Endprodukt nach der groben Zerkleinerung mit einem Mörser zusätzlich mit einer Planetenmühle (Pulverisette 6, FRITSCH, Mahlkugeldurchmesser 2,0 cm) gemahlen (vgl. Abschnitt 6.2.3), um Inhomogenitäten in der späteren Elektrode zu vermeiden.



### 5.3 Si/PANI-Komposit

Mit dem Si/PANI-Komposit wurde der Ansatz von Siliciumnanopartikeln in einer flexiblen Matrix verfolgt. Zur Herstellung des Si/PANI-Komposits sind die Siliciumnanopartikel, wie in Abschnitt 3.1 gezeigt, im Heißwand-Reaktor synthetisiert und im Anschluss an die Synthese in einer Nassmühle in Ethanol gemahlen worden, um größere Agglomerate aufzubrechen (vgl. Abschnitt 5.2). Die hergestellte Silicium-Dispersion wurde für die Synthese des Si/PANI-Komposits verwendet.

Polyanilin kann, abhängig vom Redox- und Protonierungszustand, verschiedene Oxidationszustände aufweisen. Es existieren insgesamt drei Oxidationszustände von Polyanilin: Leucoemeraldin, Pernigralin und Emeraldin (Abb. 25). In der Emeraldin-Form des Polyanilins sind genauso viele Imino- wie Aminogruppen vorhanden. Jede Oxidationsstufe lässt sich durch verschiedene Säuren protonieren. Eine intrinsische elektrische Leitfähigkeit des Polyanilins liegt nur bei dem protonierten Emeraldinsalz vor. Hier erfolgt die Protonierung in der Regel am Imin. Beim Emeraldinhydrochlorid liegt die Leitfähigkeit zwischen  $10^{-10}$  und  $40 \text{ S/cm}$ . Die Leitfähigkeit des Emeraldinsalzes bleibt über mehrere Jahre konstant, so dass das Polymer für elektronische Anwendungen durchaus interessant ist [92].

Bei der Polyanilinsynthese für das Si/PANI-Komposit wurde folglich Wert darauf gelegt, die Emeraldinsalz-Form des Polyanilins herzustellen (Formel 24). Diese hat zusätzlich den Vorteil, an der Luft stabil zu sein.

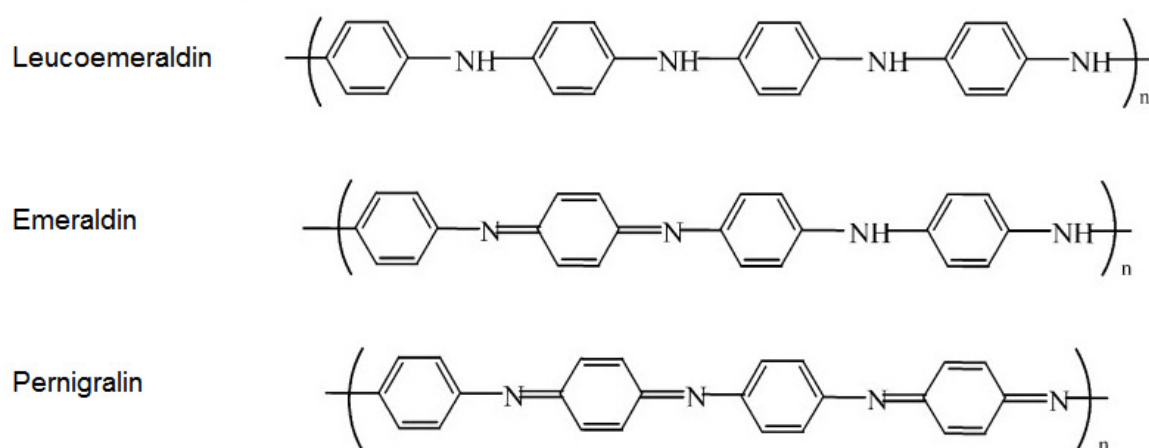
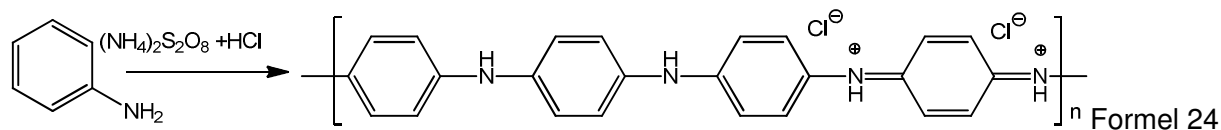
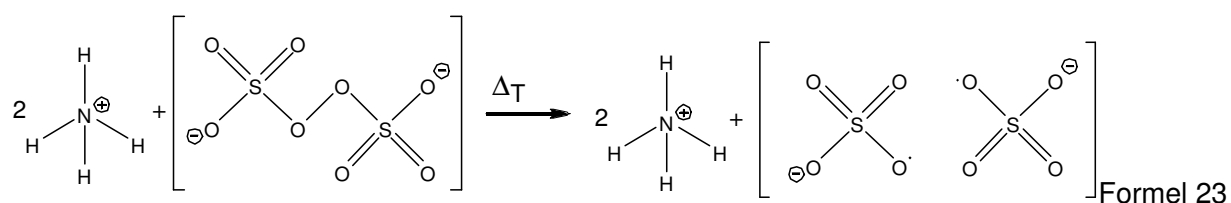


Abb. 25: Verschiedene Oxidationsstufen von Polyanilin [93]

Die Herstellung von Polyanilin erfolgte direkt in einer Siliciumdispersion und ist angelehnt an die Synthese des Emeraldinhydrochlorids [94]. Dabei wurde die Emeraldinbase während der Synthese durch den Zusatz von Salzsäure dotiert, um so das leitfähige Hydrochlorid zu erhalten [95]. Um das Si/PANI-Komposit herzustellen, wurde in einem mit Eis gekühlten, geschlossenen Duranglas eine 0,5 molare Anilin/Ethanol-Lösung und die gleiche Menge einer 1 molaren Salzsäure unter Rühren zur gemahlene Silicium-Dispersion hinzugegeben. Anschließend ist der Dispersion Ammoniumperoxodisulfat als Starter für die Polymerisation des Anilins beigefügt worden. Das Ammoniumperoxodisulfat zersetzte sich unter Temperatureinfluss radikalisch (siehe Formel 23) und startete so die Polymerisation (siehe Formel 24).



Im Anschluss ist die Dispersion über Nacht gerührt und zum Aufbrechen größerer Produktkörner erneut nass gemahlen worden. Die Mahlprozedur erfolgte in mehreren Schritten: 30 Minuten mit 300, 30 Minuten mit 100 und nachfolgend 30 Minuten 50 µm Mahlkugeln. Zum Schluss wurde das Si/PANI-Komposit abfiltriert und an der Luft getrocknet (siehe Abb. 26).



Abb. 26: Aufnahme des getrockneten Si/PANI-Komposits

## 5.4 Elektrodenpreparation

Die Herstellung der Elektroden slurries sowie die elektrochemische Charakterisierung erfolgte im Rahmen des NRW-Verbundprojektes Nanoenergietechnikzentrum (NETZ). Für die Si/C-Komposite wurden die Verarbeitung der Slurries sowie das Testen der gefertigten Zellen am Zentrum für Brennstoffzellentechnik (ZBT) der Universität Duisburg-Essen ausgeführt, die Si/PANI-Komposite wurden am MEET (Münster Electrochemical Energy Technology), gehörend zum Institut für Physikalische Chemie der Universität Münster, vermessen.

Zur Slurryherstellung wurde zuerst eine Binderlösung angesetzt. Dafür wurde der Binder, z.B. CMC, in dem Lösungsmittel, z.B. Wasser, vorgelegt. Anschließend wurden Leitadditive (z.B. Ruß) mittels Ultraturrax in die Binderlösung eingearbeitet. Zum Schluss wurde das jeweilige Aktivmaterial (Si/C bzw. Si/PANI-Komposit) mit dem Ultraturrax eindispersiert. Aufgrund des großen Energieeintrags während der Behandlung mit dem Ultraturrax wurde die Dispersion mit Eiswasser gekühlt. Der fertige Elektroden slurry wurde anschließend durch eine Motorrakel auf Kupferfolie aufgezogen und die beschichtete Folie im Vakuum mit einem definiertem Temperaturprogramm getrocknet, um jegliche Wasserreste aus der Elektrode zu entfernen. Aus den getrockneten Beschichtungen sind schließlich die Elektroden ausgestanzt bzw. am ZBT mit einem Laser ausgeschnitten worden. Sie alle besaßen einen Durchmesser von 12 mm (siehe Abb. 27). Die genauen Zusammensetzungen der gefertigten Elektroden und weitere Parameter lassen sich aus Tabelle 1 entnehmen.

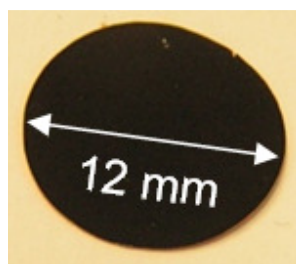


Abb. 27: Ausgestanzte Elektrode

In der Regel werden die beschichteten Elektroden sheets mit einem Kalandrier verdichtet, um einen guten Partikelkontakt innerhalb der Elektrode zu gewährleisten. So stellt man

sicher, dass das nicht-leitende Aktivmaterial gut mit den leitenden Additiven verbunden ist und somit ein Elektronentransport innerhalb der Elektrode stattfinden kann. Da jedoch kein Zugang zu einem Kalendar bestand, wurde einigen Elektrodenslurries Leitgraphit (SFG 6, TIMCAL) beigelegt, um die Elektrodendichte zu erhöhen [96]. Im Unterschied zu Leitruf hat Leitgraphit den Vorteil einer niedrigeren BET-Oberflache und er ist in der Lage, Lithium-Ionen zu interkalieren.

Tabelle 1: Information zu Elektroden- und Zellzusammensetzung

Probennummer:		9	43	44	54	56	58
Elektrode	Aktivmaterial	Si-NP	20%				
		Si/C-Komposit		86%	83%		
		PANI			80%		
		Si/PANI-Komposit					20%
		Si/PANI-Komposit 2				20%	
		Super P (Leitruß)	12%	7%	12%	12%	12%
		SFG6 (Leitgraphit)	60%			60%	60%
		Si-Gehalt in Elektrode	20%	31%	31%	0%	16%
		Elektrodendichte/ mg cm <sup>-3</sup>	0,9	0,3	0,3	0,9	0,9
	Binder	PAA		7%	5%		
		Na-CMC	8%		8%	8%	8%
Elektrolyt	1M LiPF <sub>6</sub> in EC/EMC 3:7			X	X		
	1M LiPF <sub>6</sub> in EC/DEC 3:7		X			X	X
	FEC Zusatz					X	X
Zelle	T-Zelle			X	X		
	Knopfzelle		X			X	X

Vor dem Zellbau sind die Elektroden erneut getrocknet worden. Der Zusammenbau der Zellen erfolgte beim Si/PANI-Komposit und bei den Siliciumnanopartikeln (Knopfzellen, Abb. 28) im Trockenraum, beim Si/C-Komposit (T-Zellen, Abb. 29) in der Glovebox, um den Ausschluss von Wasser zu gewahrleisten.

Bei der Herstellung der Knopfzellen wurden Anode, Separator und Kathode (hier: Lithium) mit einer hydraulischen Presse in die Knopfzellogehäuse zusammengedrückt. In den T-Zellen wurden die Arbeitselektrode (hier: Anode), die Gegenelektrode (hier: Kathode: Lithium) und die Referenzelektrode (Lithium) mittels Klemmrings und Überwurfmutter an einem T-Stück fixiert.

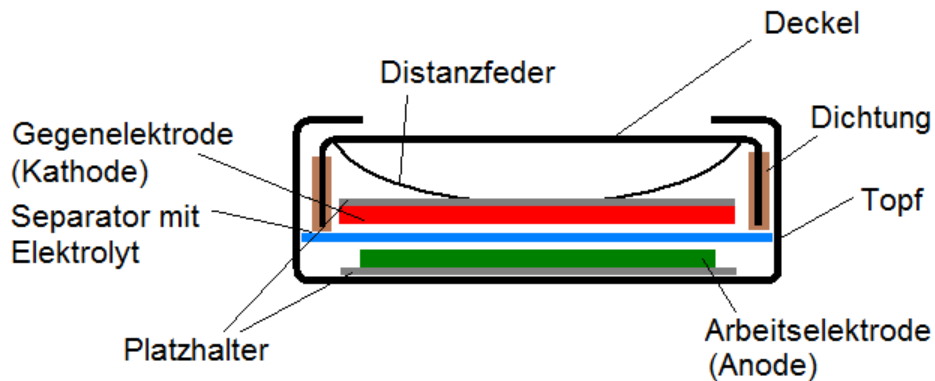


Abb. 28: Schematischer Aufbau einer Knopfzelle

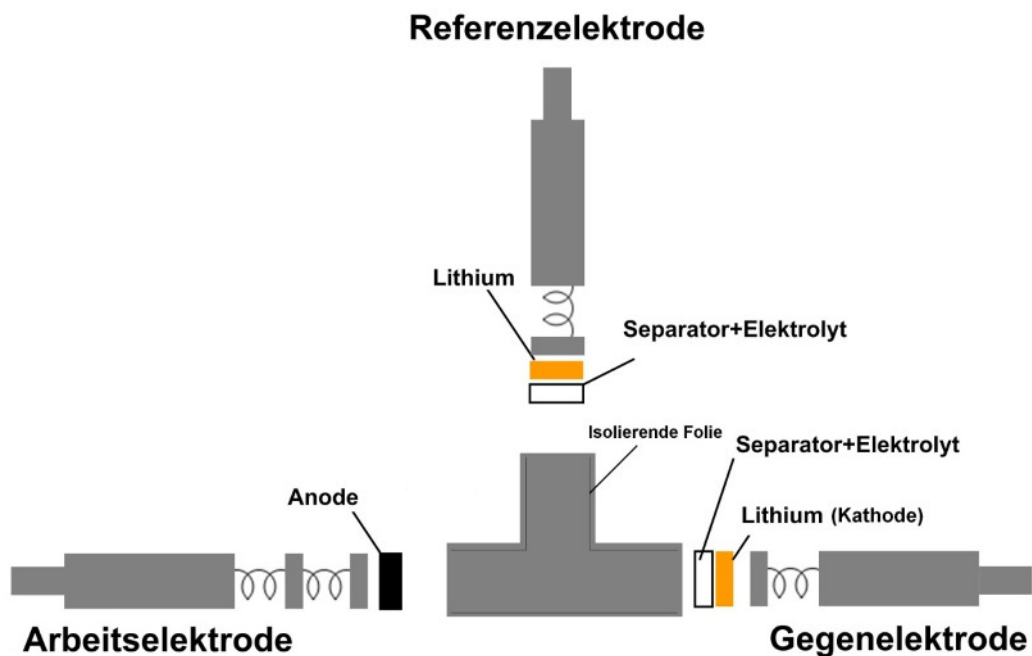


Abb. 29: Schematischer Aufbau einer T-Zelle

## 6. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der physikalischen, chemischen und elektrochemischen Untersuchungen (vgl. Kapitel 3) an den Siliciumnanopartikeln aus dem Heißwandreaktor (Abschnitt 6.1), dem Si/C-Komposit (Abschnitt 6.2) und den Si/PANI-Kompositen (Abschnitt 6.3) vorgestellt und vergleichend bewertet.

### 6.1 Siliciumnanopartikel

Im Folgenden wird die Charakterisierung der Siliciumnanopartikel diskutiert. Wie bereits erwähnt, war die Herstellung der Siliciumnanopartikel nicht Teil dieser Arbeit. Deswegen zeigen die nachkommenden Unterkapitel hauptsächlich die Ergebnisse zur Bearbeitung bzw. Funktionalisierung der Siliciumpartikel.

#### 6.1.1 Spektroskopische Untersuchungen

Mit Hilfe der FTIR-Messung lässt sich die Oberflächenchemie der Siliciumnanopartikel untersuchen. Wie man in Abb. 30 erkennen kann, sind die Siliciumnanopartikel aufgrund der Synthese aus Silan teilweise mit Wasserstoff terminiert [97]. Deswegen kann man im FTIR auch verschiedene Bindungen zu Wasserstoff erkennen. Die Si-H Valenzschwingungen von  $H_{4-x}-Si-Si$  ( $x = 1, 2, 3$ ) sind bei ca.  $2100\text{ cm}^{-1}$  zu finden [98, 99].

Aufgrund der hohen Affinität zu Sauerstoff und der großen reaktiven Oberfläche bilden Siliciumnanopartikel bei Luftkontakt Si-O Bindungen aus. Im FTIR Spektrum kann man deswegen die Valenzschwingung der Si-O-Si Bindung bei  $1050\text{--}1225\text{ cm}^{-1}$  [100, 101] und die Deformationsschwingung von  $O_x-Si-H$  ( $x = 1, 2, 3$ ) bei  $877\text{ cm}^{-1}$  [98] nachweisen. Die Si-H Streckschwingung von Silicium zurückgebunden an Sauerstoff (**H-Si-O-Si**) kann man bei  $2261\text{ cm}^{-1}$  beobachten.

Wie sich aus dem FTIR erkennen lässt, ist die Oberfläche der Siliciumpartikel mit Hydroxylgruppen belegt und reagiert daher eher hydrophil. Für die Herstellung des Si/PANI-Komposits bedeutete dies, dass die weitere Prozessierung ohne Modifikation der Siliciumnanopartikel in Ethanol als polarem Lösungsmittel stattfinden konnte. Die Herstellung des Si/C-Komposits fand aufgrund der Verwendung von Styrol unter aprotischen Bedin-

gungen statt. In diesem Fall wäre eine hydrophile Oberfläche von Nachteil, da sich Partikel nur mit einer hydrophoben Oberfläche gut in organischen Lösungsmitteln wie Styrol dispergieren lassen. Deswegen mussten die Siliciumpartikel für die weitere Prozessierung zum Si/C-Komposit entsprechend funktionalisiert werden.

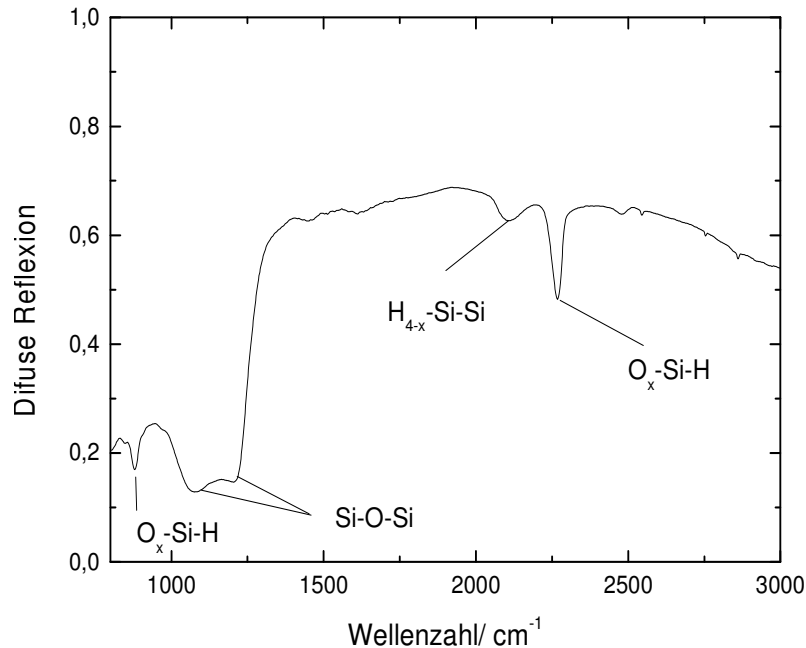


Abb. 30: FTIR-Spektrum von Siliciumnanopartikeln aus dem Heißwandreaktor ( $x = 1, 2, 3$ )

### 6.1.2 Elektronenmikroskopische Aufnahmen

In Abb. 31 sieht man eine für Siliciumnanopartikel aus dem Heißwandreaktor typische TEM Aufnahme. Die Größe der Primärpartikel liegt in etwa zwischen 50 und 100 nm. Die einzelnen Siliciumnanopartikel bestehen aus zum Teil sphärischen, polykristallinen Bereichen (vgl. Abb. 31, Markierung 1), die mehr oder weniger stark miteinander versintert sind und dadurch harte Agglomerate bilden. Als harte Agglomerate bezeichnet man Partikel, die während des Syntheseprozesses interpartikuläre Feststoffbrücken zueinander ausgebildet haben, weiche Agglomerate hingegen werden durch eher schwächere van der Waals Kräfte zusammen gehalten und sind durch geringe mechanische Krafteinwirkung wieder lösbar [78]. Eine solche Krafteinwirkung kann durch eine Mahlung der Partikel erfolgen. Dabei wird eine Zerkleinerung erzielt, indem die von den Mahlkugeln erzeugte mechanische Bewegungsenergie auf das zu mahlende Material übertragen wird. Die

übertragene Energie ist proportional zur Anzahl der Beanspruchungen und zur Beanspruchungsintensität. Die Beanspruchungszahl gibt die Anzahl der Beanspruchungsereignisse innerhalb des Mahlraumes an. Da die Anzahl der Beanspruchungen mit dem Verhältnis der Ausgangspartikelgröße zum Mahlkörperdurchmesser ansteigt, ist es von Vorteil, für kleine Partikel kleine Mahlkugeln zu verwenden. Die Beanspruchungsintensität nimmt zwar proportional zu der Masse Mahlkugeln ab, jedoch lässt sich dieser Umstand teilweise durch höhere Beanspruchungsgeschwindigkeiten ausgleichen [102].

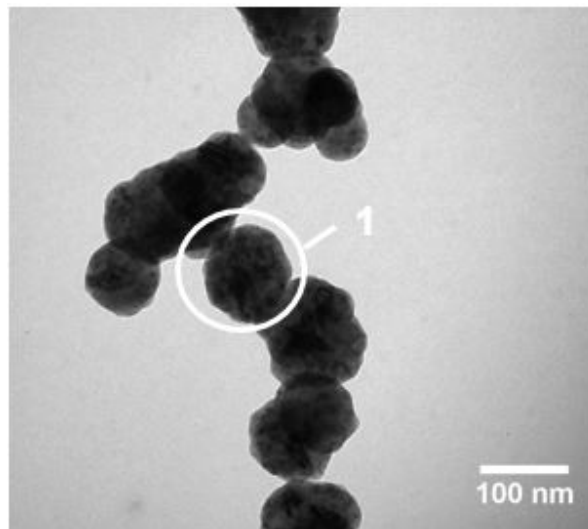


Abb. 31: TEM Aufnahme von Siliciumnanopartikel aus dem Heißwandreaktor  
(Messung: H. Grimm)

Eine Reduktion der Partikelgröße bezüglich der weiteren Verarbeitung und Nutzung hatte verschiedene Vorzüge. Zum einen konnte man eine homogenere Verteilung der Partikel im späteren Komposit gewährleisten und zum anderen durch kleinere Partikel auf eine bessere zyklische Performance hoffen (vgl. Abb. 8 [7]).

### 6.1.3 Partikelgrößenbestimmung

Die Partikelgrößenverteilung von Siliciumnanopartikeln aus dem Heißwandreaktor wurde mittels dynamischer Lichtstreuung vor und nach dem Mahlvorgang bestimmt (siehe Abschnitt 4.6). Für die DLS wurden die Silicumpartikel in Ethanol dispergiert. Der Mahlvorgang sollte möglichst wenige Verunreinigungen in das Material einbringen, die vor allem durch Abtrag der Mahlkörper hervorgerufen werden. Aus diesem Grund wurde Zirkoniumoxid als Material für die Innenverkleidung der Mühle und die Mahlkugeln ausgewählt.



Selbst wenn es in diesem Fall zu geringen Verunreinigungen gekommen wäre, wären diese auf Grund des inerten Charakters von  $\text{ZrO}_2$  für die elektrochemischen Eigenschaften des Materials nicht relevant.

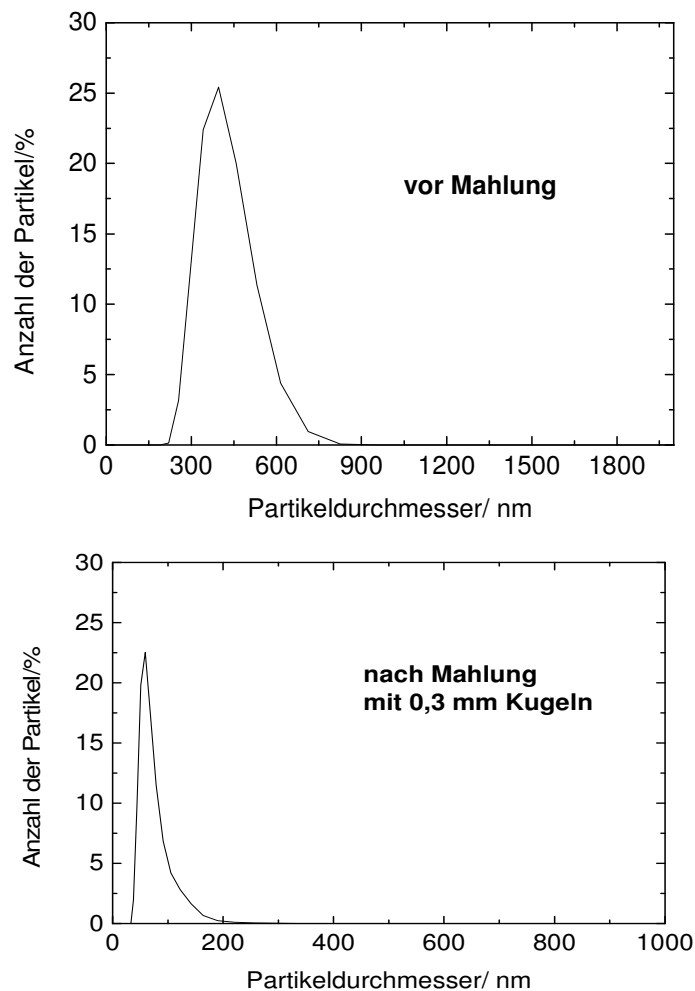


Abb. 32: Partikelgrößenverteilung der Siliciumnanopartikel vor und nach Mahlen

In Abb. 32 ist der prozentuale Anteil der Partikel gegen den Partikeldurchmesser aufgetragen. Die gezeigten Kurven stellen eine logarithmische Normalverteilung dar. Der Durchschnittsdurchmesser (Modalwert) der Siliciumnanopartikel beträgt vor der Behandlung ca. 408 nm und nach dem Mahlschritt ca. 68 nm. Der Polydispersitätsindex (PDI) liegt bei den gemahlenen Partikeln bei 0,2 (siehe Anhang 9.6) und ist ein dimensionsloses Maß für die Verteilungsbreite. Bei einem PDI unter 0,1 kann man von einer monodispersen Partikelverteilung sprechen [103], ein PDI von 0,2 deutet auf eine relativ enge Partikelverteilung hin [104].

#### 6.1.4 Bestimmung der BET-Oberfläche und der resultierenden Partikelgröße

Mittels Stickstoffabsorption konnte die BET-Oberfläche von gemahlenen Siliciumpartikeln bestimmt werden. Diese beträgt  $19 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (vgl. Tabelle 2 und Anhang 9.1).

Tabelle 2: Ergebnisse der BET Messung an Si-NP

BET-Oberfläche	C-Konstante	Partikelgröße
$19 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	43 (Tabelle 3)	137 nm

Die Dichte von Silicium beträgt  $2,34 \text{ g cm}^{-3}$ , mit ihr lässt sich aus der BET-Oberfläche die zugehörige Partikelgröße berechnen, unter der Annahme, dass alle Partikel sphärisch und nicht porös sind [105]. Mittels Formel 25 ergibt sich so für die Partikelgröße ein Wert von 137 nm. In der Gleichung beschreibt  $d_{\text{BET}}$  die Partikelgröße,  $S$  die BET-Oberfläche und  $\rho$  die theoretische Dichte des Materials.

$$d_{\text{BET}} = \frac{6}{\rho S} \quad \text{Formel 25}$$

Der erhaltende Wert für die Partikelgröße stimmt gut mit dem Ergebnis überein, welches mittels DLS (Abschnitt 6.1.3) ermittelt wurde. Ein genauer Vergleich ist jedoch schwierig, da mittels DLS-Methode die Größenverteilung in einer Dispersion gemessen wird, während bei der BET-Messung lediglich, unter der Annahme sphärischer Partikel, von der Oberfläche auf die Partikelgröße zurückgeschlossen wird.

Aus der BET-Messung lässt sich ebenfalls ein Wert für die C-Konstante [106] ablesen, diese beschreibt den relativen Fehler zwischen einer Single- und Multipoint-Messung und ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$C = \frac{s}{i} + 1 \quad \text{Formel 26}$$

wobei  $s$  die Steigung der BET-Geraden und  $i$  den Ordinatenabschnitt der BET-Geraden repräsentiert. Wie aus Tabelle 3 zu entnehmen, ist der relative Fehler kleiner, je größer die C-Konstante ist. Eine C-Konstante mit einem Wert von ca. 43 deutet auf einen Fehler hin, der sich im Bereich der zweiten Nachkommastelle befindet.

Tabelle 3: C-Konstante

C-Konstante	Relativer Fehler
1	0.70
10	0.19
50	0.04
100	0.02

### 6.1.5 Röntgenstrukturanalyse

Silicium besitzt eine kubische Kristallstruktur, exakter gesagt, eine Diamantstruktur im kubisch-flächenzentrierten Kristallgitter (face-centered cubic, fcc) mit einer Basis aus zwei Atomen (Abb. 33). Das erste Atom befindet sich auf der Ecke des Würfels, das andere liegt auf dessen Raumdiagonale. In dieser Anordnung ergibt es sich, dass sich jedes Atom im Mittelpunkt eines Tetraeders aufhält.

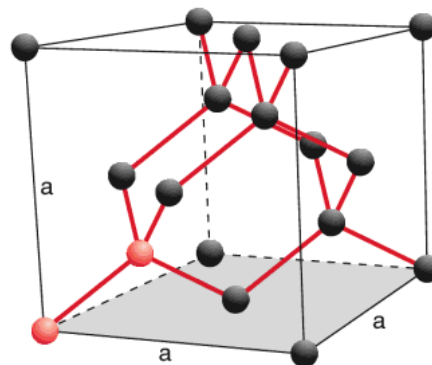


Abb. 33: Diamantstruktur des kubisch flächenzentrierten Gitters mit einer Basis aus zwei Atomen (rot markiert),  $a$  = Kantenlänge [107]

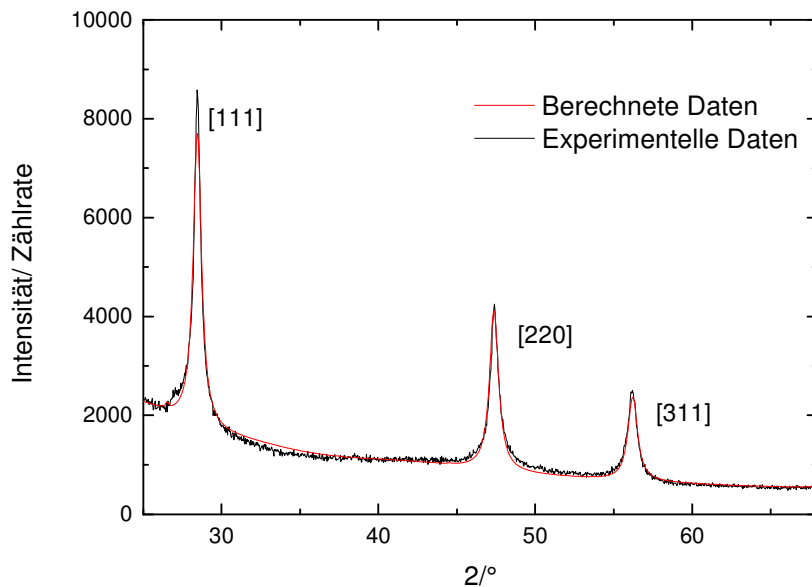


Abb. 34: XRD-Diagramm von Siliciumnanopartikeln und durch Rietveld-Verfeinerung angepasstes Beugungsdiagramm

Das XRD-Diagramm (Abb. 34) von unbehandelten Siliciumnanopartikeln wurde mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 154 \text{ pm}$ ) aufgenommen und durch Rietveld-Verfeinerung (MAUD) ausgewertet. Die einzelnen Peaks sind eindeutig Silicium zuzuordnen, da sie das kubisch flächenzentrierte Gitter von Silicium widerspiegeln. Die Bragg-Gleichung für ein kubisches System ist in Formel 27 zu finden. Dabei steht  $a$  für die Gitterkonstante, während  $h$ ,  $k$  und  $l$  (Miller'sche Indizes) die jeweilige Ebene im Kristallgitter beschreiben.

Im Vergleich zu grobkristallinem Material zeigen sie eine deutliche Signalverbreiterung. Aufgrund ihrer Größe sind in Nanopartikeln wesentlich weniger Netzebenen vorhanden als bei ihren größeren Pendanten. Dies führt dazu, dass nicht alle kohärenten Streuungen um den Braggwinkel  $\theta$  ausgelöscht werden. Aus diesem Grund erscheinen die Peaks von Nanomaterialien in XRD-Diagrammen verbreitert [25]. Die Auswertung der Rietveld Verfeinerung ergab eine Kristallgröße von 40 nm und eine Gitterkonstante von 5,43 Å. Dieses Ergebnis liegt in der gleichen Größenordnung wie die Primärpartikel aus den TEM-Aufnahmen, diese wiesen eine Größe von 50–100 nm auf (vgl. Abschnitt 6.1.2).

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

Formel 27

Auffällig ist des Weiteren, dass das XRD-Spektrum einen amorphen Untergrund zeigt. Dieser ist vermutlich auf die Anwesenheit von amorphem Silicium zurückzuführen, das durch chemische Gasphasenabscheidung an der heißen Reaktorwand entstanden ist [75].

### 6.1.6 Elektrochemische Charakterisierung

Die elektrochemische Charakterisierung der Siliciumnanopartikel erfolgte durch Cyclovoltammetrie (CV). Mit dieser Methode lässt sich auf Basis von Vergleichsmessungen identifizieren, ob und wie die Siliciumnanopartikel Lithium aufnehmen. Für die Messung wurde eine Graphit-Silicium Elektrode angefertigt und in einer Halbzelle (Knopfzelle, s. Abschnitt 5.4) verbaut. Die in Abb. 35 aufgetragene spezifische Stromdichte ist hier wie auch bei allen weiteren Messungen auf den Anteil an Aktivmasse in der Elektrode bezogen, Materialien, die nicht oder nur vernachlässigbar zur Ladungsspeicherung dienen (Binder, Ruß, Stromableiter, usw.), wurden nicht berücksichtigt.

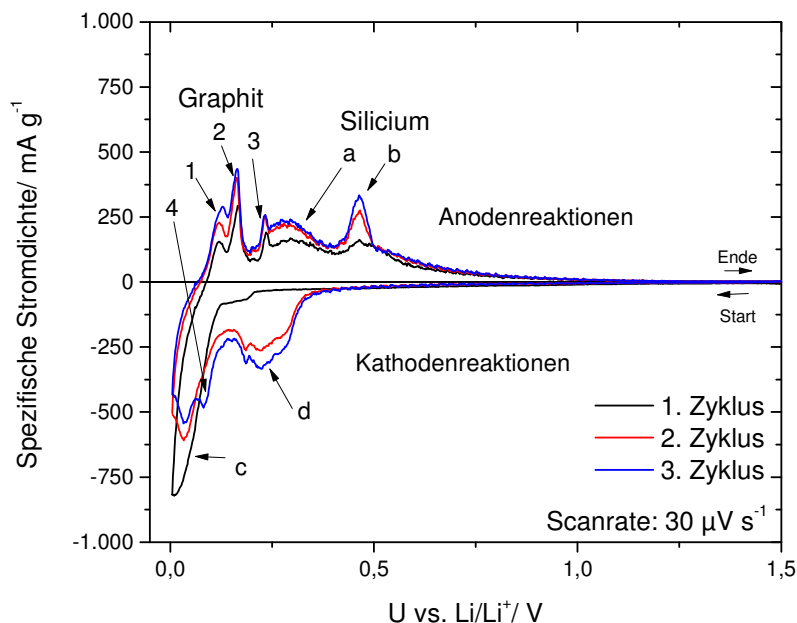


Abb. 35: Cyclovoltammogramm Probe 9 (siehe Tabelle 1)

Da die hier gemessene Elektrode aus einer Graphit-Silicium Mischung besteht (siehe Tabelle 1), sind sowohl graphit-typische (vgl. Abb. 36), als auch Silicium-typische Signale (vgl. Abb. 37) im Cyclovoltammogramm (Abb. 35) zu erkennen.

Die Graphit-typischen Peaks 1-3 auf der Anodenseite stehen für folgende Redoxübergänge [108]:

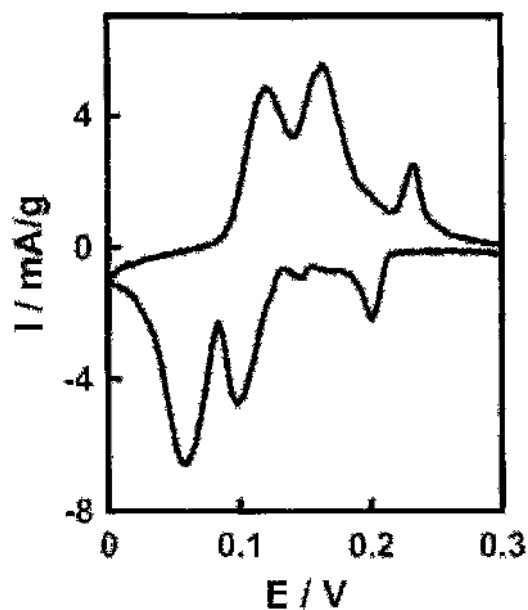
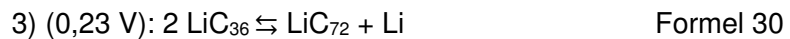
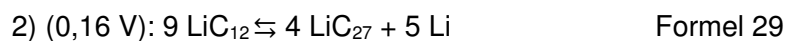
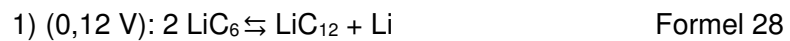


Abb. 36: CV von reinem Graphit (Scanrate  $10 \mu\text{V s}^{-1}$ ) [109]

Zwei der drei erwarteten kathodischen Peaks von Graphit (s. Abb. 36) werden im Cyclovoltammogramm durch die Siliciumpeaks überlagert. Diese Peaks entsprechen den Lithierungen, die in Formel 28 und Formel 29 dargestellt sind. Sie wären theoretisch im Diagramm zwischen 0,1 und 0,2 V zu finden. Lediglich ein Peak bei ca. 0,15 V (4) kann im Cyclovoltammogramm Graphit zugeordnet werden und ist vermutlich der Lithierungsreaktion entsprechend Formel 30 zuzuordnen.

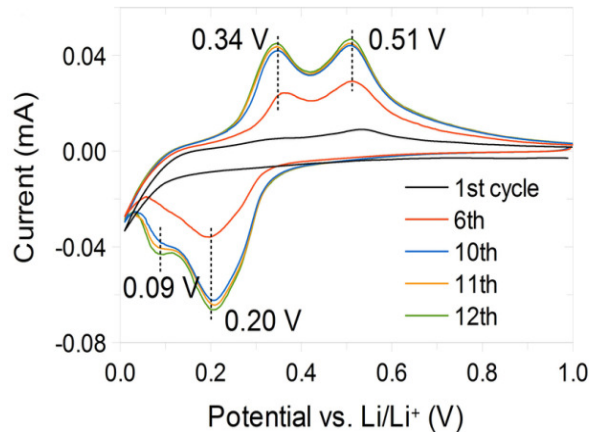


Abb. 37: CV von nanostrukturiertem Silicium (Scanrate  $20 \mu\text{V s}^{-1}$ ) [110]

Für Silicium lassen sich zwei anodische Peaks bei 0,30 V und 0,47 V sowie ein bis zwei kathodische Peaks bei 0,01 V und 0,22 V erkennen, die mit Ergebnissen aus der Literatur [111] übereinstimmen. Im sogenannten kathodischen Prozess formt sich eine Silicium-Lithium-Legierung. Während der ersten Lithiierung erkennt man einen Peak bei 0,01 V (s. Signal c, Abb. 35) im Cyclovoltammogramm, der der Lithiumeinlagerung in amorphes Silicium zuzuordnen ist. Anschließend erfolgt im anodischen Prozess die Lithiumextraktion. Auf der Anodenseite der CV (Abb. 35) lassen sich zwei Peaks bei 0,30 V (a) und 0,47 V (b) erkennen. Diese gehören zu der Delithiierung zweier Siliciumphasen entsprechend Formel 31 und Formel 32 [111, 112].



Ab dem zweiten Zyklus ändert sich die Gestalt des Cyclovoltammogramms. So erscheint ein weiterer Kathodenpeak bei 0,22 V (Signal d in Abb. 35), der für die Bildung einer  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  Phase steht [113]. Allgemein kann man erkennen, dass die Peakströme bei den weiteren Zyklen zunehmen, was einem „Aktivierungseffekt“ der Elektrode zugeordnet werden kann und mit der SEI-Bildung zusammenhängt [114].

Die hier gemessene Anode, die aus 20% Siliciumnanopartikeln und 60% Graphit besteht (vgl. Tabelle 1), hat eine theoretische Kapazität von  $1063 \text{ mAh g}^{-1}$ . Theoretische Kapazitäten von Elektroden lassen sich aus den Anteilen der Aktivmaterialien berechnen (Formel 33).

$$C_{\text{Gesamt}} = C_{\text{Si}}A_{\text{Si}} + C_{\text{C}}B_{\text{C}} \quad \text{Formel 33}$$

Die theoretische Gesamtkapazität  $C_{\text{Gesamt}}$  der Elektrode ergibt sich aus der theoretischen Kapazität von Silicium  $C_{\text{Si}}$  ( $4200 \text{ mAh g}^{-1}$ ), dem Anteil an Silicium in der Elektrode  $A_{\text{Si}}$ , der theoretischen Kapazität von Graphit  $C_{\text{C}}$  ( $372 \text{ mAh g}^{-1}$ ) und dem Anteil an Graphit in der Elektrode  $B_{\text{C}}$ .

Berechnet man das Integral aus dem Cyclovoltammogramm (Abb. 35), kann man unter Berücksichtigung der Scanrate die tatsächliche spezifische Kapazität  $C$  der Anode entsprechend Formel 34 berechnen. Dafür benötigt man allerdings Kenntnis über die gewählte Vorschubspannung  $\nu$  ( $\text{V s}^{-1}$ ), die angelegte Spannung  $U$  und den resultierenden spezifischen Strom  $I$ , sowie die Anfangsspannung  $U_0$  und die Endspannung  $U_f$  [115].

$$C = \frac{1}{\nu} \int_{U_0}^{U_f} I(U) dU \quad \text{Formel 34}$$

Für den ersten Zyklus aus Abb. 35 ergibt sich eine tatsächliche spezifische Kapazität von  $1046 \text{ mAh g}^{-1}$ , was nahezu exakt der theoretischen Kapazität entspricht und eindeutig belegt, dass das Silicium vollständig elektrochemisch aktiv ist (vgl. Abb. 9).



## 6.2 Si/C-Komposit

Nach der Synthesevorschrift in Abschnitt 5.2 ist das Si/C-Komposit, ausgehend von Bor-dotierten und gemahlene Siliciumnanopartikeln aus dem Heißwandreaktor, synthetisiert worden. Die folgenden Unterkapitel gehen auf die Charakterisierung des Si/C-Komposits ein und zeigen seine elektrochemischen Eigenschaften auf.

### 6.2.1 Spektroskopische Untersuchungen

Um zu überprüfen, inwieweit die Funktionalisierung der Siliciumnanopartikel gelungen ist, d.h. ob eine Beschichtung der Siliciumpartikel realisiert werden konnte, wurde ein FTIR Spektrum von den funktionalisierten Materialien aufgenommen. Darüber hinaus lässt sich aus den Intensitäten und dem Auftreten verschiedener FTIR-Signale erkennen, ob die Silylierung auch quantitativ erfolgreich war.

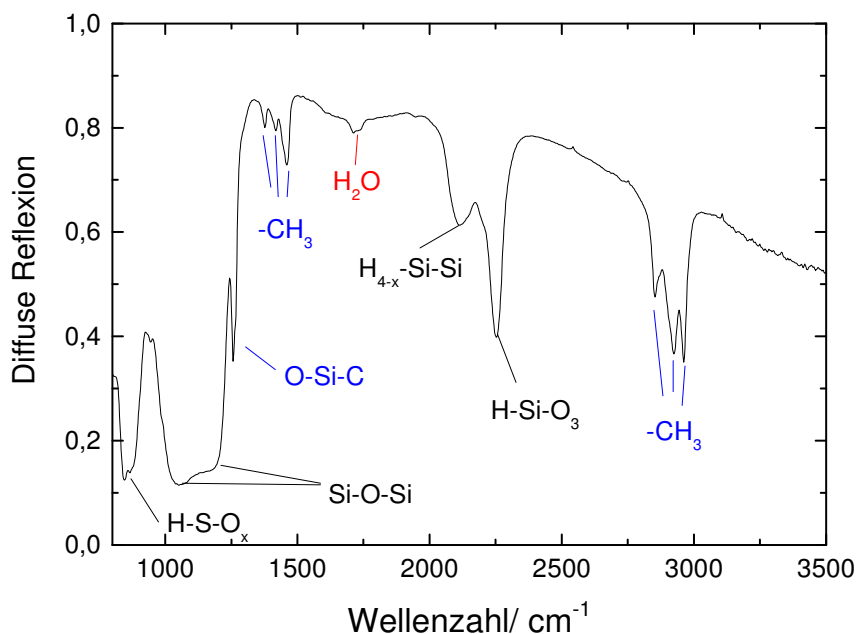


Abb. 38: FTIR-Spektrum funktionalisierter Siliciumnanopartikel ( $x = 1,2,3$ )

Das in Abb. 38 gezeigte FTIR-Spektrum wurde nach Silylierung der Siliciumnanopartikel (s. Formel 18) aufgenommen. Im Spektrum lassen sich die gleichen  $\text{Si-H}_x$  und  $\text{Si-O}_x$  Schwingungen, wie in dem FTIR-Spektrum von reinen Siliciumnanopartikeln (Abschnitt 6.1.1) erkennen. Zusätzlich treten weitere Signale auf, die der Funktionalisierung

der Partikel zuzuordnen sind. Man findet die symmetrische Streckschwingung der Methylgruppen  $\text{-CH}_3$  bei  $2965\text{ cm}^{-1}$  und die zugehörigen asymmetrischen Streckschwingungen bei  $1932\text{ cm}^{-1}$  und  $2850\text{ cm}^{-1}$ . Auch die Deformationsschwingungen der Methylgruppen lassen sich im FTIR-Spektrum finden. Die symmetrische Deformationsschwingung liegt bei  $1376\text{ cm}^{-1}$  und die asymmetrischen Deformationsschwingungen bei  $1459\text{ cm}^{-1}$  und bei  $1422\text{ cm}^{-1}$  [68]. Des Weiteren findet man die symmetrische Schwingung von  $\text{O-Si-C}$  bei  $1256\text{ cm}^{-1}$ , die auf die Silylgruppe hindeutet [116].

Es finden sich zusätzlich kleinere Peaks zwischen  $1690$  und  $1750\text{ cm}^{-1}$ . Diese sind vermutlich auf restliche Luftfeuchtigkeit im Probenraum zurückzuführen [117]. Um die Absorptionsbanden von Wasserdampf und  $\text{CO}_2$  aus der Luft zu eliminieren, wird der Probenraum des FTIRs für die Messung evakuiert. Die Peaks in Abb. 38 zeigen jedoch, dass die Evakuierung des Probenraums zur Entfernung der Restfeuchte offensichtlich unvollständig war.

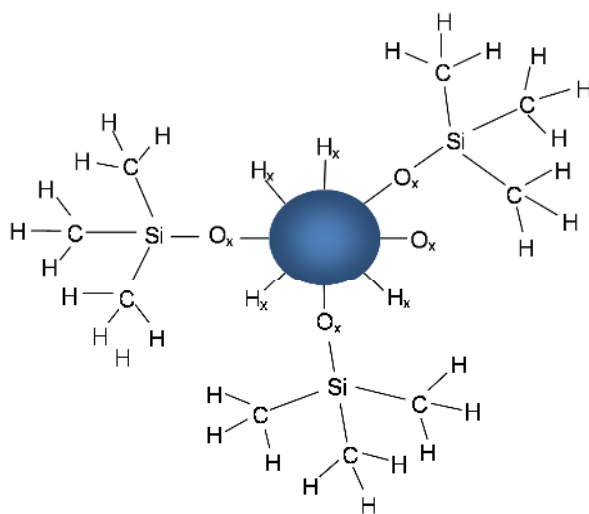


Abb. 39: Schematische Darstellung von einem silylierten Siliciumnanopartikel

Obwohl die Silylierungsreagenzien, wie in Abschnitt 5.2 bereits erläutert, im Überschuss zu den Siliciumpartikeln hinzugegeben wurden, verlief die Funktionalisierung nicht quantitativ. Zwar lassen sich ohne Vergleichsmessung keine quantitativen Aussagen treffen, jedoch kann man in Abb. 38 erkennen, dass die  $\text{H-Si-O}$ -Peaks auch nach der Funktionalisierung noch vorhanden sind. Ursache dafür ist zum einen die Wasserstoffterminierung der Silicium-Oberfläche und zum anderen die sperrige Struktur der Silyl-Gruppen, die eine

weitere Silylierung aus sterischen Gründen nicht zulassen [118]. Dass die anschließende Dispergierung der funktionalisierten Partikel in organischen Lösungsmitteln trotzdem erfolgreich war, lässt sich ebenfalls durch den voluminösen Charakter der Silyl-Gruppen erklären. Diese breiten sich über der Oberfläche der Nanopartikel aus und schirmen so hydrophile Areale ab [119]. Abb. 39 zeigt die schematische Darstellung einer solchen Abschirmung.

### 6.2.2 Elektronenmikroskopische Aufnahmen

In der TEM Aufnahme des hergestellten Si/C-Komposits lässt sich erkennen, dass die Siliciumnanopartikel (dunklere Bereich, s. Abb. 40, 1) regelmäßig verteilt in einer amorph-wirkenden Matrix (Abb. 40, 2) vorliegen.

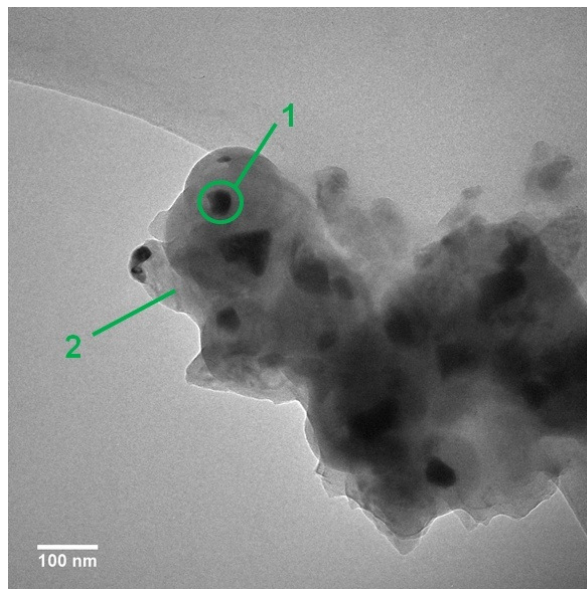


Abb. 40: TEM Aufnahme des Si/C-Komposits (Messung: H. Grimm)

Um genaue Strukturen deutlich zu machen, muss man allerdings höher aufgelöste Aufnahmen betrachten. Abb. 41 zeigt eine Aufnahme, die mit dem hochauflösenden TEM erstellt wurde. Im linken Bild (Abb. 41a) erkennt man im Inneren des Komposits verschiedene Kristallebenen. Misst man die Abstände zwischen den abgebildeten Strukturlinien, so erhält man für die Linien einer Ausrichtung Abstandswerte von 0,31 nm und für Linien einer weiteren Ausrichtung Werte von 0,19 nm. Diese Abstandswerte entsprechen den Gitterabständen der 111-Ebene bzw. der 220-Ebene von Silicium (vgl. Abb. 34). Mit Kenntnis über die Gitterkonstante  $a$  (5,43 Å, siehe XRD Messung, Abschnitt 6.1.5) und

über die jeweilige Ebene, die durch die Miller'schen Indizes  $h$ ,  $k$  und  $l$  beschrieben wird, lassen sich der Gitterabstände  $d$  ebenfalls berechnen (Formel 35). So ergibt sich für die 111-Ebene ein Wert von 0,31 nm, während sich für die 220-Ebene ein Netzebenenabstand von 0,19 nm berechnen lässt. Die berechneten Werte stimmen mit den gemessenen sehr gut überein, so dass man davon ausgehen kann, dass sich die Kristallstruktur der Siliciumnanopartikel im Si/C-Komposit nicht von den ursprünglichen Siliciumnanopartikeln unterscheidet.

$$d = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2}$$

Formel 35

Zusätzlich kann man in Abb. 41a am äußeren Rand des Komposits die Schlieren des amorphen Kohlenstoffs erkennen, der die Siliciumnanopartikel umgibt. Die rechte Aufnahme (Abb. 41b) zeigt eine Kohlenstoffkarte, das heißt der Kohlenstoff wird in dieser Aufnahme heller dargestellt als der Rest des Komposits. Es ist festzustellen, dass die Hülle im Wesentlichen kein Silicium enthält, was den Schluss nahelegt, dass die Siliciumnanopartikel über den Polymer/Pyrolyseprozess in Kohlenstoff eingebettet werden konnten und sich nicht außerhalb der Matrix befinden.

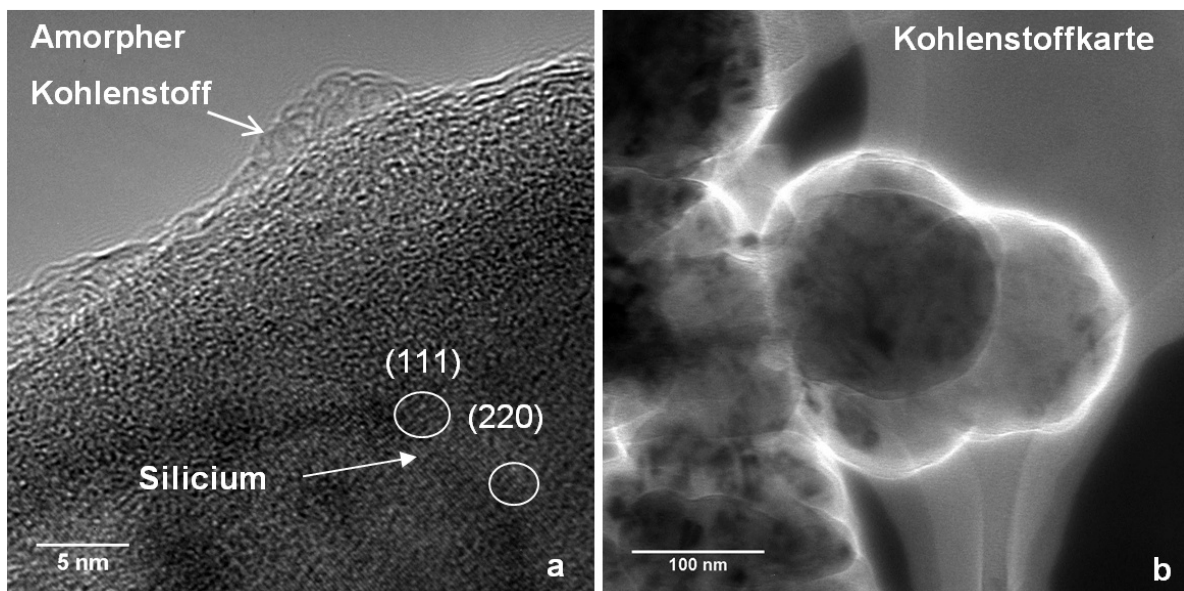


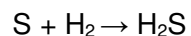
Abb. 41: HR-TEM-Aufnahme des Si/C-Komposits (a) und Kohlenstoffkarte (b)  
(Messung: R. Theißmann)

### 6.2.3 Partikelgrößenbestimmung

Nach der Pyrolyse hatten die Carbonisatpartikel einen Durchmesser von einigen Millimetern (vgl. Abb. 24). Da die Partikel für eine Nassmahlung (Microcer, NETZSCH/ max. Mahlkugeldurchmesser 0,3 mm) zu groß waren, wurden sie zunächst mit einer Planetenmühle (Pulverisette 6, FRITSCH, Mahlkugeldurchmesser 2,0 cm) trocken vermahlen. Nach dem Trockenmahlschritt hatten die Partikel einen Durchmesser kleiner 0,1 mm. Da dies für die weiteren Prozessschritte immer noch zu groß war, erfolgte des Weiteren ein Nassmahlschritt, der aber, vermutlich aufgrund der immer noch zu groben Partikel, keine merkliche Veränderung der Partikelgröße mit sich brachte. Zusätzlich war die Partikelgrößenverteilung zu inhomogen, um eine sinnvolle Partikelgrößenbestimmung mit DLS durchzuführen. Aus diesem Grund wurde an dieser Stelle auf eine Darstellung der Partikelgrößenverteilung verzichtet.

### 6.2.4 Bestimmung der BET-Oberfläche und der Porosität

Wie in Absatz 5.2 beschrieben, wurde das Si/C-Komposit nach der Carbonisierung thermisch mit einem Wasserstoff/Stickstoff Gemisch behandelt. Diese Prozedur hat dazu beigetragen, Verunreinigungen wie Sulfatreste aus dem Carbonisat zu entfernen. Aus der Reaktion von Sulfatresten und Wasserstoff entstanden  $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$  und  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$  (Formel 36). Durch Entweichen der flüchtigen Komponenten aus der Matrix ist eine poröse Struktur im Komposit erzeugt worden.



Formel 36

Mittels Stickstoffabsorption konnten die Oberfläche und die Porosität des Si/C-Komposits bestimmt werden. Zur Bestimmung der adsorbierten Gasmenge  $\Gamma$ , die für die BET-Isotherme (Formel 14) benötigt wird, bedarf es einer Angabe über die Dichte  $\rho$  des zu messenden Materials wie in Formel 37 zu erkennen ist [62].

$$\Gamma = \frac{1}{mR} \cdot \left\{ \left( \frac{p_R}{T_R} - \frac{p}{T} \right) \cdot \left( V_i - \frac{m}{\rho} \right) + (p_R - p) \cdot \frac{V_i}{T_R} \right\} \quad \text{Formel 37}$$

In Formel 37 beschreibt  $m$  Masse der Probe,  $R$  die ideale Gaskonstante,  $p_R$  die Manometeranzeige bei  $T_R$  (Raumtemperatur) und  $p$  die Manometeranzeige beim Eintauchen von  $V_i$  in Stickstoff.  $V_i$  und  $V_{ii}$  entsprechen den jeweiligen Teilvolumina.

Da keine Möglichkeit zur Dichtebestimmung des Produktes zugänglich war, musste zuvor die Dichte des selbstsynthetisierten Komposits durch andere Methoden abgeschätzt werden. Zu diesem Zweck wurde in einem separaten Versuch lediglich eine Kohlenstoffmatrix ohne Siliciumpartikel hergestellt. Die Dichte von amorphem Kohlenstoff kann zwischen  $2,26$  und  $3,51 \text{ g cm}^{-3}$  liegen, je nachdem ob die Kohlenstoffatome eher  $\text{sp}^2$  (Graphitstruktur) oder  $\text{sp}^3$  (Diamantstruktur) hybridisiert vorliegen. In einer Raman-Messung (Argon-Ionen Laser,  $532 \text{ nm}$ ) des Kohlenstoffs sind zwei markante Banden zu erkennen (siehe Abb. 42). Dabei entspricht die D-Bande bei  $1336 \text{ cm}^{-1}$  dem Anteil an  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Kohlenstoff, während die G-Bande bei  $1582 \text{ cm}^{-1}$  für den Anteil an  $\text{sp}^3$ -hybridisiertem Kohlenstoff steht [120].

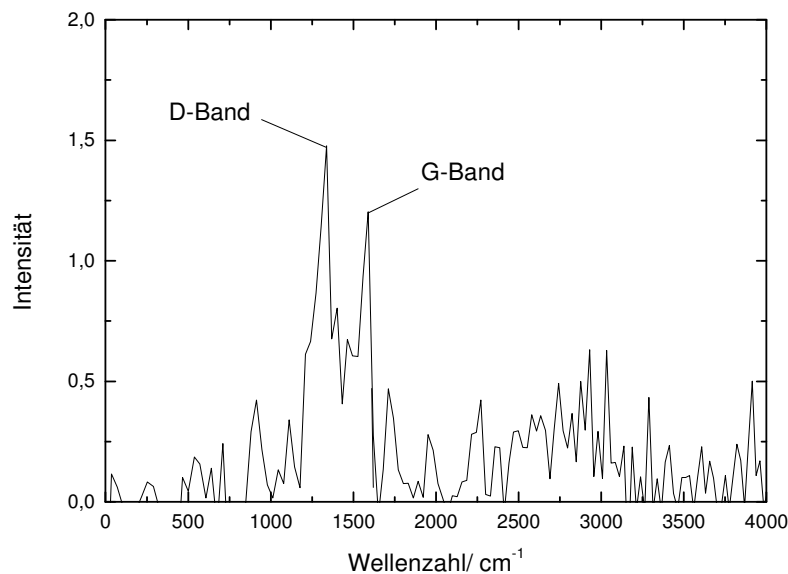


Abb. 42: Ramanspektrum der Kohlenstoffmatrix (ohne Siliciumpartikel) (Messung: G. Prinz)

In Abb. 42 sieht man, dass die D-Bande etwas größer als die G-Bande ist. Es ist deshalb zu vermuten, dass die Kohlenstoffmatrix einen höheren Anteil an  $\text{sp}^3$ -hybridisiertem Kohlenstoff besitzt, allerdings lässt sich dies nicht weiter spezifizieren. Deshalb wurde für die

Kohlenstoffmatrix eine Dichte von  $2,94 \text{ g cm}^{-3}$  angenommen. Mittels Standardabweichung [121] lässt sich für diesen Wert ein Fehler von  $\pm 0,62 \text{ g cm}^{-3}$  berechnen. Da weitere Fehler, für die aus der Dichte resultierenden Größen vernachlässigbar klein wären, werden sie an dieser Stelle nicht weiter aufgeführt. Die Mischdichte  $\rho_M$  (Formel 38) des Si/C-Komposits lässt sich aus der geschätzten Dichte für den Kohlenstoff ( $2,94 \text{ g cm}^{-3}$ ) und der Dichte für Silicium ( $2,34 \text{ g cm}^{-3}$ ) mit Kenntnis über die Zusammensetzung des Komposits (Abschnitt 6.2.6) berechnen [122, 123], sie beträgt  $2,69 \text{ g cm}^{-3}$ .

$$\rho_M = \frac{m_1 + m_2}{\frac{m_1}{\rho_1} + \frac{m_2}{\rho_2}} \quad \text{Formel 38}$$

In Formel 38 steht  $m_1$  für den Massenanteil von Silicium im Komposit,  $m_2$  steht für den Massenanteil von Kohlenstoff und  $\rho_1$  bzw.  $\rho_2$  für die Dichte von Silicium bzw. Kohlenstoff.

Die gemessene BET-Oberfläche des Si/C-Komposits beträgt ca.  $38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (vgl. Tabelle 4 und Anhang 9.2). Dieser Wert mag verhältnismäßig gering erscheinen, ist aber deutlich höher als die spezifische Oberfläche des eingesetzten Siliciums und auch deutlich höher als die BET-Oberfläche von handelsüblichen Anodengraphiten, die in der Regel kleiner als  $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  beträgt. Eine geringe BET-Oberfläche ist von großer Bedeutung, da sie in Zusammenhang mit der SEI-Bildung den irreversiblen Kapazitätsverlust in den ersten Zyklen bestimmt [124].

Tabelle 4: Ergebnisse der BET Messung am Si/C-Komposit

BET-Oberfläche	C-Konstante	Porengröße	Porenvolumen
$38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	246 (Tabelle 3)	848 pm	$0,02 \text{ ml g}^{-1}$

Mit der Information über Mischdichte und die BET-Oberfläche  $S$  lassen sich zusätzlich das Porenvolumen  $V_p$  (Formel 39), sowie die durchschnittliche Porengröße bzw. der Porenradius  $r$  (Formel 40) bestimmen. In Formel 39 repräsentiert  $R$  die ideale Gaskonstante,  $T$  die Temperatur von flüssigen Stickstoff,  $V_m$  das molare Volumen von Stickstoff,  $V_a$  das adsorbiertes Gasvolumen und  $p_U$  den Umgebungsdruck.

$$V_p = \frac{V_m V_a \rho_u}{RT} \quad \text{Formel 39}$$

$$r = \frac{2 V_p}{S} \quad \text{Formel 40}$$

Aus der BET-Messung ergibt sich für das in dieser Arbeit hergestellte Si/C-Komposit ein Porenvolumen von ca.  $0,02 \text{ ml g}^{-1}$  und ein durchschnittlicher Porendurchmesser von 848 pm. Da der Ionenradius der Lithium-Ionen bei 76 pm liegt, sind die Poren im Komposit groß genug, um die Lithium-Ionen hindurch diffundieren zu lassen [125].

Wie schon bei den Siliciumnanopartikeln aufgeführt (Abschnitt 6.1.4), lässt sich mit Formel 25 auch die Partikelgröße des Si/C-Komposits berechnen. Da dieser Berechnung allerdings die Oberfläche des Komposits zu Grunde liegt, welche durch die Erzeugung einer Porenstruktur zusätzlich vergrößert wurde, ist die Berechnung an dieser Stelle wenig aussagekräftig und wird deshalb nicht aufgeführt.

### 6.2.5 Röntgenstrukturanalyse

Die Ergebnisse der Kristallstrukturuntersuchung des Si/C-Komposits sind in Abb. 43 dargestellt. In dem aufgenommenen Diffraktogramm kann man nach der Synthese des Si/C-Komposits immer noch die Peaks der Siliciumnanopartikel (kubisches Bravais-Gitter) erkennen. Zusätzlich zu den Siliciumpeaks kann man auch eine Erhebung bei ca.  $23^\circ$  erkennen, die dem Vorhandensein von amorphem Kohlenstoff im Komposit zugeordnet werden kann [126].

Durch Rietveld-Verfeinerung (MAUD) wurde die Kristallgröße der Partikel bestimmt (siehe auch Abschnitt 6.1.5). Verglichen mit der Kristallinität der unbearbeiteten Siliciumnanopartikel aus dem Heißwandreaktor, hat sich die Kristallgröße des Siliciums nicht geändert und beträgt nach wie vor ca. 40 nm. Folglich ist es während des Mahlprozesses oder weiterer Verarbeitungsschritte der Siliciumnanopartikel zu keiner mechanisch oder thermisch induzierten Phasenumwandlung oder zur Amorphisierung der Partikel gekommen. Das bedeutet, dass sich durch den Mahlschritt lediglich die Agglomeratgröße der Siliciumpartikel geändert hat, jedoch nicht die mittlere Kristallitgröße.



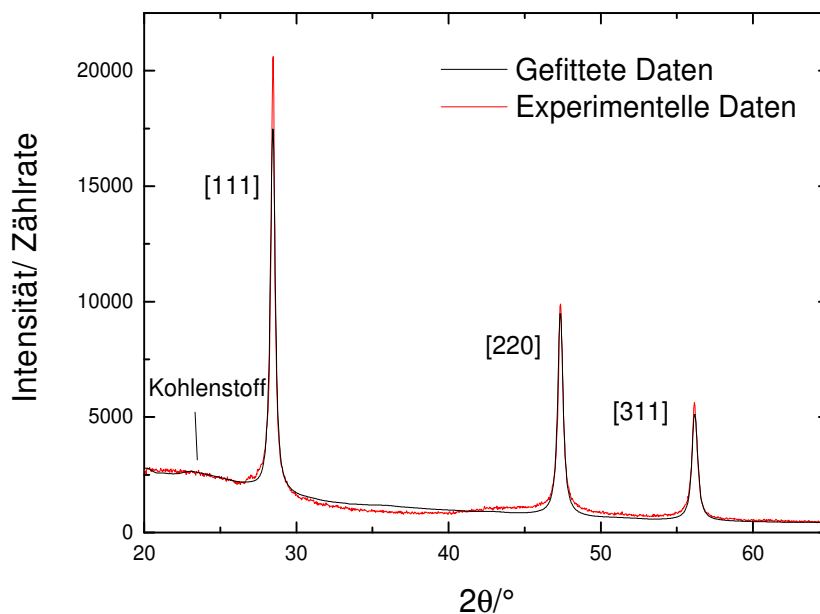


Abb. 43: Röntgenstrukturdiffraktogramm (XRD) des Si/C-Komposits

### 6.2.6 Untersuchung der vorhandenen Elemente

Die Elementaranalyse wurde vom akkreditierten Labor für Mikroanalytik und Thermoanalyse der Universität Duisburg-Essen durchgeführt. Es konnten die Elemente Kohlenstoff und Schwefel (aus dem verwendeten Oleum), sowie gebundener Sauerstoff im Si/C-Komposit bestimmt werden (Tabelle 5). Das Labor kam zu folgendem gemittelten Ergebnis (vgl. Anhang 9.11):

Tabelle 5 Massenanteile verschiedener Elemente im Si/C-Komposit

Element	Massenanteil
Kohlenstoff	57%
Schwefel	2%
gebundener Sauerstoff	5%
Wasserstoff	0%
Stickstoff	0%

Silicium selbst konnte nicht nachgewiesen werden, da ein Aufschluss mit HF im Labor für Mikroanalytik nicht möglich war. Da sich keine anderen Elemente in dem Produkt befinden

sollten und auch mittels EDX (Abb. 44) keine anderen Elemente nachgewiesen werden konnten, kann man davon ausgehen, dass der Anteil von Silicium im Komposit bei ca. 36<sub>m</sub>% liegen muss.

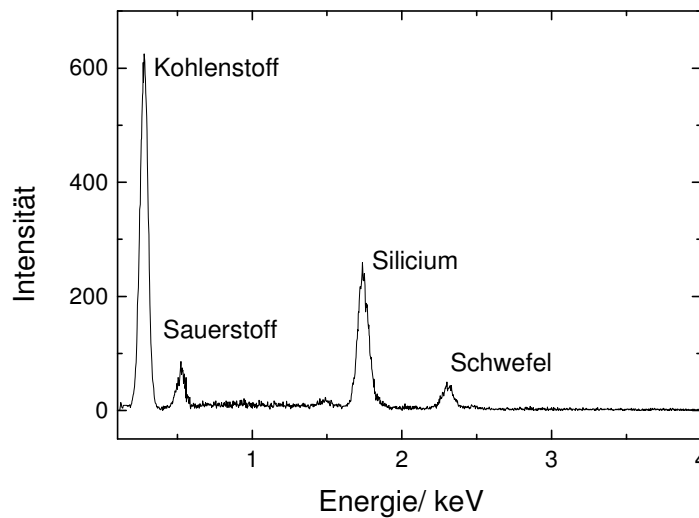


Abb. 44: EDX des Si/C-Komposits (Aktivmaterial 43) (Messung: H. Grimm)

### 6.2.7 Elektrochemische Charakterisierung

Wie Tabelle 1 zu entnehmen ist, besteht die aus der Probe 43 hergestellte Elektrode aus dem Si/C-Komposit, Leitruß und Binder. Da sich kein zusätzlicher Graphit in der Elektrode befindet und die im Komposit enthaltene Kohlenstoff-Spezies offensichtlich kein Lithium interkaliert, sind im zugehörigen Cyclovoltammogramm (Abb. 45) nur die bekannten anodischen (0,45 V (a) und 0,28 V (b)) und kathodischen Silicium-Peaks (0,06 V (c) und 0,22 V (d)) zu finden [111]. Des Weiteren findet man im ersten Zyklus einen breiten kathodischen Peak bei 0,8 V der der Bildung der SEI auf der Si/C-Anode zugeordnet werden kann [127].

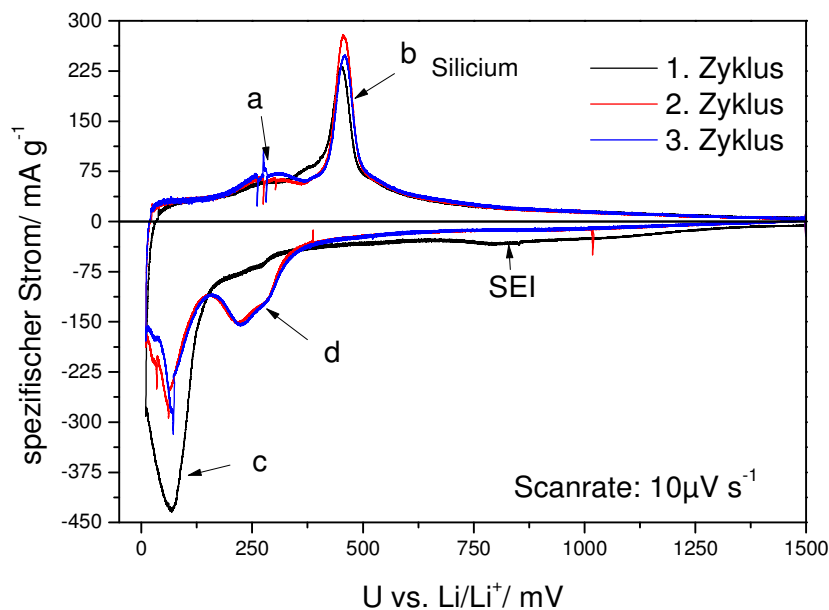


Abb. 45: Cyclovoltammogramm von Probe 43 (siehe Tabelle 1) (Messung: S. Wennig)

Während Peak c die Lithiumaufnahme im amorphen Silicium repräsentiert, tritt ab dem zweiten Zyklus ein zusätzlicher kathodischer Peak d auf, der mit der Bildung einer  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ -Phase zusammenhängt. Die Zuordnung der einzelnen Peaks zu den jeweils stattfindenden Reaktionen wurde bereits in Abschnitt 6.1.6 erörtert.

Die theoretische Gesamtkapazität  $C_{\text{Gesamt}}$  der Elektrode lässt sich, wie in Formel 33 gezeigt berechnen. Sie beträgt  $1465 \text{ mAh g}^{-1}$  und setzt sich aus der theoretischen Kapazität von 36% Silicium ( $4200 \text{ mAh g}^{-1}$ ) und der theoretisch möglichen Kapazität von Kohlenstoff ( $372 \text{ mAh g}^{-1}$ ) zusammen (vgl. Formel 33).

Mit dem Integral unter dem Cyclovoltammogramm (Abb. 45) und Kenntnis über die Scanrate lässt sich die tatsächliche spezifische Kapazität der Anode berechnen (Formel 34). Für den ersten Zyklus aus Abb. 45 erhält man eine spezifische Kapazität von  $1560 \text{ mAh g}^{-1}$ . Dieser Wert liegt leicht über dem theoretisch zu erwarteten Wert und in der Nähe der Anfangskapazität ( $1500 \text{ mAh g}^{-1}$ ), die im ersten Zyklus (siehe Abb. 46) erreicht wird. Der Grund für die im Vergleich zur theoretischen Kapazität erhöhte Anfangskapazität liegt in der Bildung der Elektrodendeckschicht (SEI), die zusätzliche Lithium-Ionen verbraucht, was ebenfalls durch eine niedrigere Effizienz von 89% im ersten Zyklus bestätigt wird.

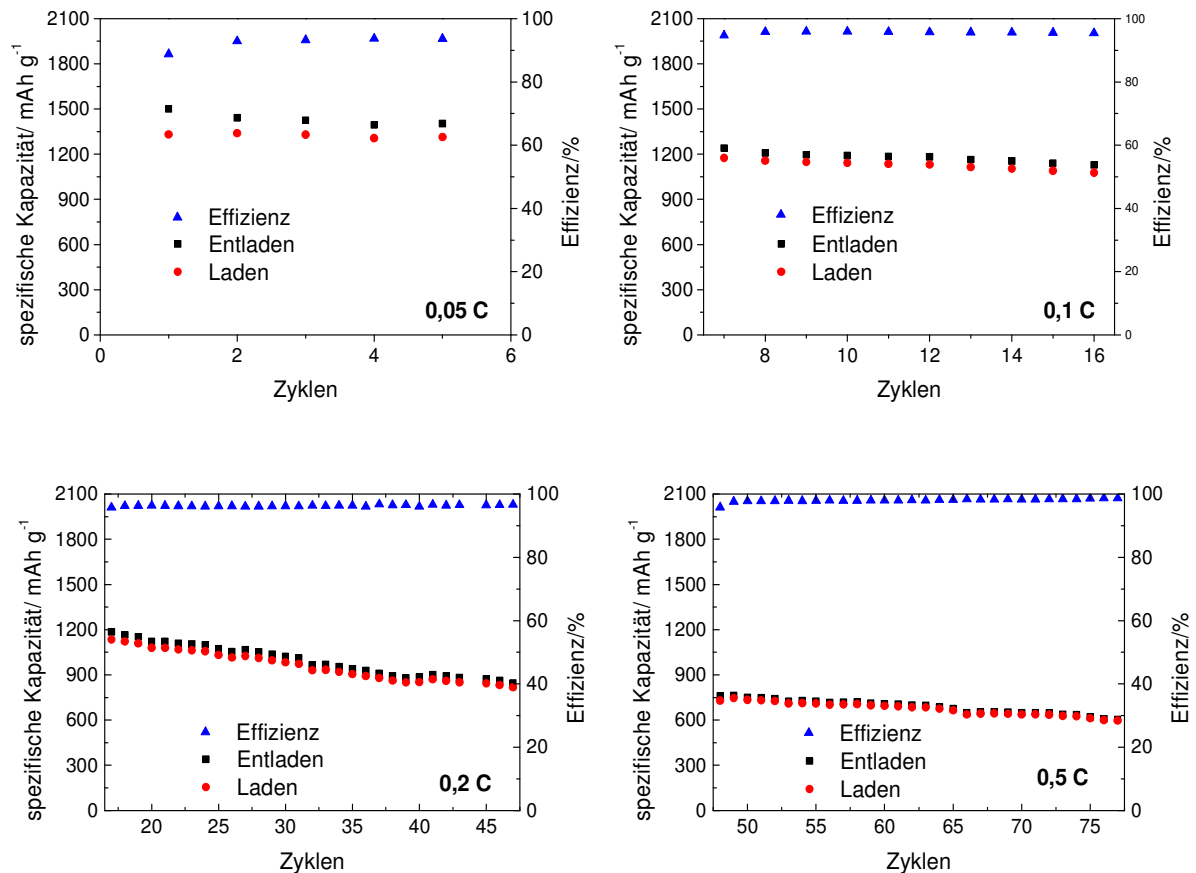


Abb. 46: Galvanostatische Zyklisierung von Probe 44 (siehe Tabelle 1) dargestellt ist der Kapazitätsverlust bei unterschiedlich hohen C-Raten (Messung: S. Wennig)

Das Zyklenverhalten des Si/C-Komposits wurde bei unterschiedlichen C-Raten (Abb. 46) untersucht, wobei die C-Rate für den jeweiligen Lade- und Entladeprozess immer gleich blieb. Durch unterschiedlich hohe C-Raten lässt sich die Stromfestigkeit der Anode testen. Gemeint ist damit die Fähigkeit, Lithium-Ionen in einer gewissen Geschwindigkeit aufzunehmen und wieder abgeben zu können. Die Entladungstiefe (DOD) betrug während der Messung 100%. Der irreversible Kapazitätsverlust nach dem ersten Zyklus betrug lediglich 11% und beschreibt den prozentualen Unterschied zwischen der ersten Entlade und der ersten Ladekapazität. Bei höheren C-Raten kam es nach mehreren Zyklen zu einem höheren Kapazitätsverlust, so dass die Kapazität mit 600 mAh g<sup>-1</sup> nach 75 Zyklen nur noch 40% der Anfangskapazität betrug. Da im ersten Zyklus die SEI-Bildung stattfindet, wird der weitere Kapazitätsverlust immer auf den zweiten Entladevorgang bezogen, dies ist allerdings eine reine Festlegungssache. Der Kapazitätsabfall bei höheren C-Raten

deutet darauf hin, dass der Innenwiderstand in der gemessenen Anode zu hoch, bzw. die elektrische und/oder ionische Leitfähigkeit eben dieser zu niedrig ist. So ist es bei höheren Lade- bzw. Entladeströmen nicht möglich, dass alle Lithium-Ionen von der Anode aufgenommen werden bzw. die Anode verlassen können. Dennoch ist die verbliebene Restkapazität höher als bei Messungen von reinen Siliciumnanopartikeln, die nach 75 Zyklen nur noch 30% der Anfangskapazität besaßen (vgl. Abschnitt 2.1.1.1).

## 6.3 Si/PANI-Komposit

Nach der zuvor diskutierten Synthesevorschrift (in Abschnitt 5.3 beschrieben) wurden zwei Si/PANI-Komposite (Probe 56 und Probe 58) mit unterschiedlich hohen Anteilen an Polyanilin hergestellt. Ausgangsmaterial waren in beiden Fällen die zuvor diskutierten Siliciumnanopartikel (vgl. Abschnitt 6.1). In den folgenden Kapiteln werden besonders die elektrochemischen Eigenschaften der beiden Si/PANI-Komposite miteinander und dem Si/C-Komposit verglichen.

### 6.3.1 Si/PANI-Komposit Probe 56

Um eine möglichst hohe Kapazität des Aktivmaterials zu erzielen, wurde das erste Si/PANI-Komposit mit einer geringeren Menge Polyanilin gefertigt. Der Polyanilinanteil wurde mittels TGA bestimmt, zusätzlich wurde die elektrochemische Aktivität des Komposits überprüft.

#### 6.3.1.1 Thermogravimetrie

Lithium-Ionen-Batterien haben normalerweise eine Betriebstemperatur zwischen 20 und 40°C, im Regelfall sollte es bei einer thermogravimetrischen Analyse folglich keine Probleme mit der Temperaturstabilität von Polyanilin geben. Allerdings müssen die Elektroden vor dem Zusammenbau getrocknet werden, um überschüssiges Wasser zu entfernen (90°C über Nacht im Vakuum). Restwasser in der Zelle hätte einen fatalen Einfluss auf das Zelleben. Durch Wasserreste wird das Leitsalz im Elektrolyten hydrolysiert, wodurch größere Mengen HF freigesetzt werden, die wiederum die SEI auf der Elektrodenoberfläche angreifen [128] (vgl. Abschnitt 2.3).

Um zu überprüfen, ob das Si/PANI-Komposit die Trockenprozedur überstanden hat und um den Anteil an Polyanilin im Komposit zu identifizieren, wurden thermogravimetrische Messungen des Si/PANI-Komposits (Probe 46) unter Sauerstoffatmosphäre angefertigt. Es ist zu erwarten, dass sich im gewählten Temperaturbereich lediglich Polyanilin zersetzt, deswegen lässt sich aus der thermogravimetrischen Analyse dieses Komposits (Abb. 47), aufgrund des Massenverlustes bis 400°C, ein Polyanilinanteil von ca. 22,5% bestimmen. Folglich beinhaltet das Aktivmaterial ca. 77,5% Silicium. Ebenso zeigt die TGA, dass bis ca. 130°C keine Zersetzung des Aktivmaterials respektive des Polyanilins

erfolgt und so die gewählte Trockenprozedur dem Aktivmaterial in keiner Weise schadet. In der TGA ist des Weiteren zu erkennen, dass die Masse des Komposits ab ca. 500°C wieder steigt, was auf die Bildung von  $\text{SiO}_2$  hindeutet. Der genaue Zersetzungsprozess von Polyanilin wird beim zweiten Si/PANI-Komposit (Abschnitt 6.3.2.6) detaillierter erörtert, da beim zweiten Komposit sowohl unter Sauerstoff- als auch unter Heliumatmosphäre gemessen werden konnte.

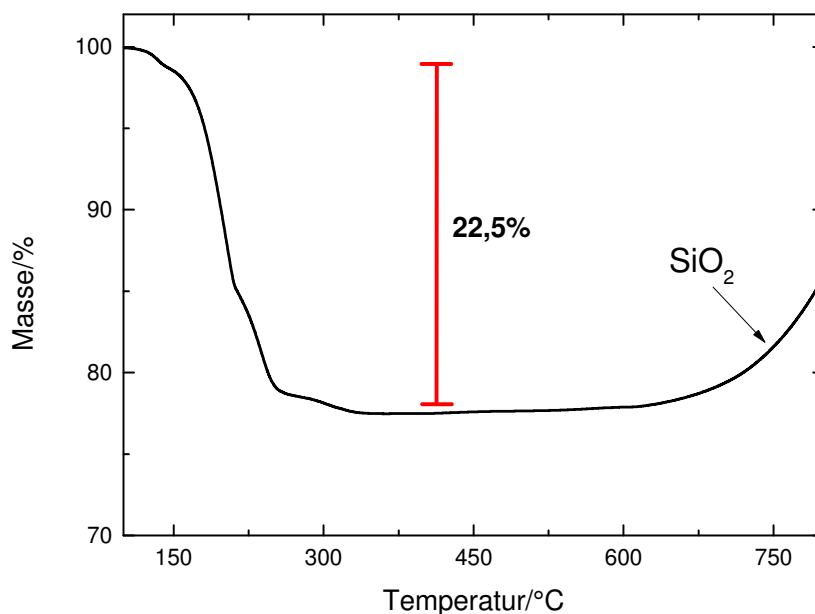


Abb. 47: Thermogravimetrische Analyse des Aktivmaterials 56 (siehe Tabelle 1) unter Sauerstoffatmosphäre

### 6.3.1.2 Elektrochemische Charakterisierung

Um herauszufinden, ob Polyanilin im Si/PANI-Komposit zur Aufnahme von Lithium-Ionen beiträgt oder eventuell elektrochemisch instabil ist, wurde ein Cyclovoltammogramm von purem Polyanilin (Probe 54) aufgenommen, um so das Redoxverhalten zu untersuchen (siehe Abb. 48). Die Zusammensetzung der hierfür präparierten Elektrode ist Tabelle 1, Seite 56 zu entnehmen. Wie bei Anodenmaterialien in Lithium-Ionen Halbzellen üblich, wurde ein Spannungsfenster zwischen 0 und 1,5 V ausgewählt. Die Stromspitzen, die für die Übergänge der verschiedenen Oxidationsstufen von Polyanilin (Leucoemeraldin zu Emeraldin, Emeraldin zu Pernigralin und umgekehrt [129]) stehen, sind in der Regel in

einem wesentlich höheren Spannungsbereich zu erwarten. Somit ist nicht zu erwarten, dass die elektrochemische Leistung des Komposits durch das Polyanilin beeinflusst wird [130].

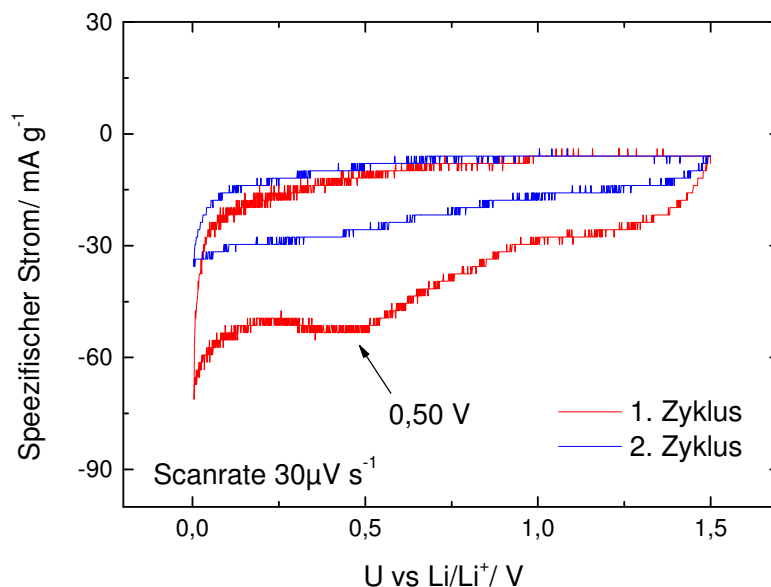


Abb. 48: CV von Probe 54 (siehe Tabelle 1) (Messung: J.P. Badillo)

Man erkennt in Abb. 48 ausschließlich einen kathodischen Peak bei ca. 0,5 V. Im anodischen Bereich verläuft das Cyclovoltammogramm unter 0 mAh g<sup>-1</sup> was darauf hin deutet, dass in diesem Bereich keine weiteren (Rück-)Reaktionen stattfanden. Aus diesem Grund kann man davon ausgehen, dass der Peak um 0,5 V nicht mit einer elektrochemischen Aktivität von Polyanilin, sondern mit der Zersetzung des Elektrolyten und somit einer SEI-Bildung im ersten Zyklus zusammenhängt.

In Abb. 49 findet man die galvanostatische Zyklisierung von Probe 56 (DOD 100%). Wie aus Tabelle 1 zu entnehmen ist, wurde die Elektrode (Probe 56) aus 20% Si/PANI-Komposit und 60% Graphit hergestellt, damit lässt sich mit Formel 33 eine theoretische Gesamtkapazität von ca. 874 mAh g<sup>-1</sup> berechnen. Die tatsächliche Kapazität im ersten Zyklus (Abb. 49) liegt, mit ca. 1000 mAh g<sup>-1</sup> etwas über dem theoretischen Wert, was durch den zusätzlichen Verbrauch an Lithium-Ionen für die SEI Bildung zu erklären ist. Diese Beobachtung wird ebenfalls durch den hohen irreversiblen Kapazitätsverlust von 31% nach dem ersten Zyklus bestätigt. Die Effizienz zwischen Laden und Entladen liegt bei



den weiteren Zyklen zwischen 97 und 99,9%. Nach 30 Zyklen besitzt das Komposit immer noch 80% der Anfangskapazität (bezogen auf den zweiten Entladevorgang). Damit zeigt es ein Zyklenverhalten, das sowohl die reinen Siliciumnanopartikel, als auch das Si/C-Komposits übertrifft.

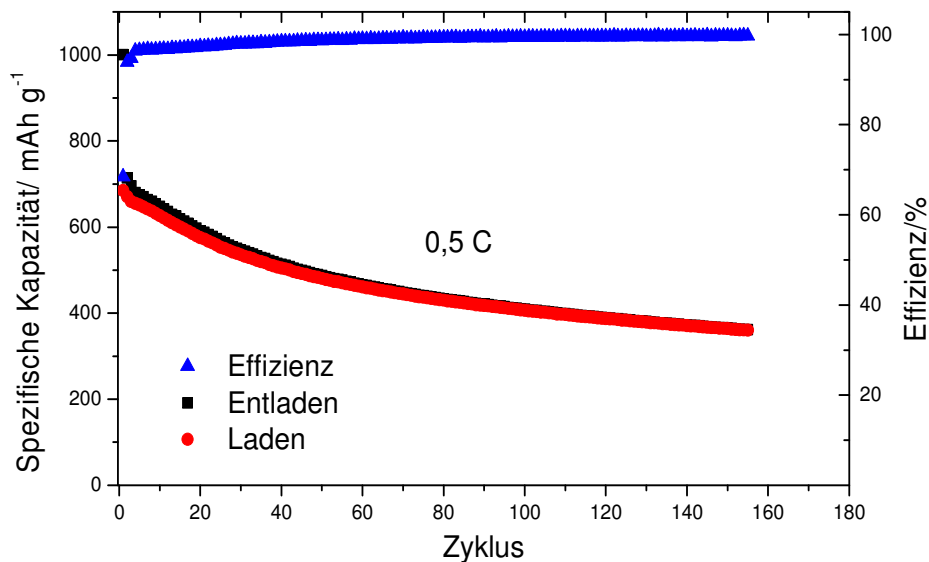


Abb. 49: Galvanostatische Zyklierung der Probe 56 (siehe Tabelle 1)  
(Messung: J.P. Badillo)

### 6.3.2 Si/PANI-Komposit Probe 58

Um zu untersuchen, ob und inwieweit die Menge an Polyanilin Einfluss auf die Zyklenstabilität hat, wurde der Polyanilinanteil in dem zweiten Komposit (Probe 58, Tabelle 1) erhöht. In den folgenden Kapiteln ist die umfangreiche Charakterisierung des zweiten Si/PANI-Komposits zu finden.

#### 6.3.2.1 Elektronenmikroskopische Aufnahmen

Anhand der XRD-Untersuchungen des gemahlten Siliciums (vgl. Abb. 34) konnte gezeigt werden, dass das Material durch den Mahlprozess nicht amorphisiert. Diese Schlussfolgerung lässt sich durch die HR-TEM Aufnahmen des Si/PANI-Komposits (Probe 58) bestätigen. In Abb. 50 ist zu erkennen, dass die kristallinen Siliciumpartikel homogen von einer amorphen Polyanilinhülle ummantelt sind, die eine Dicke von ca. 10 nm besitzt.

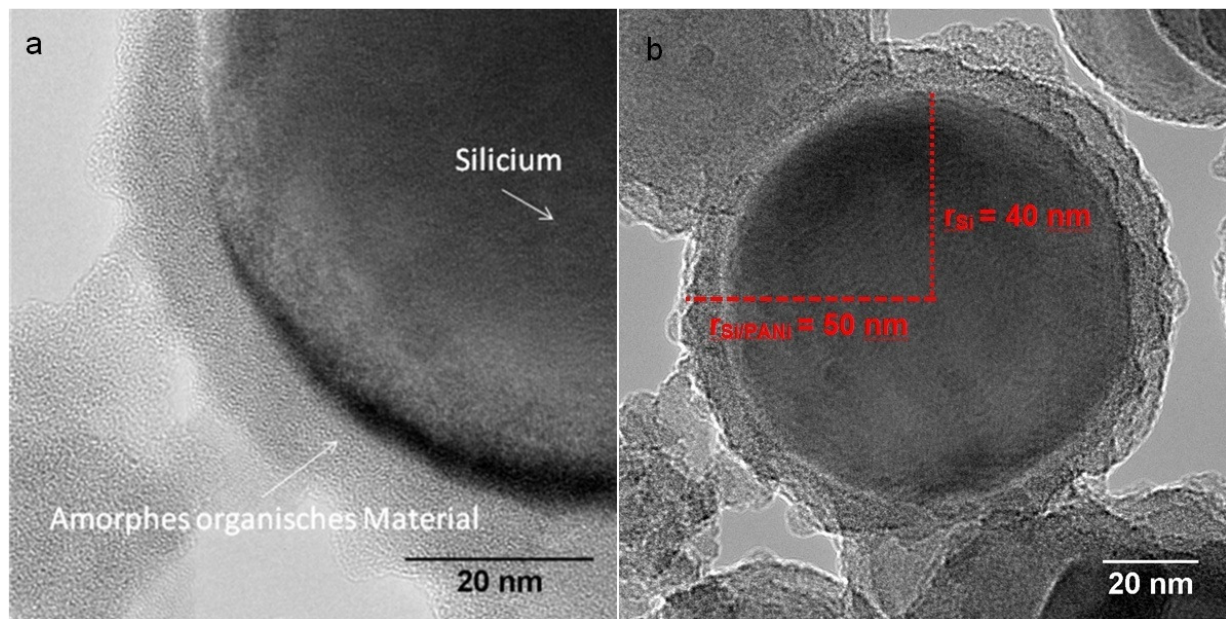


Abb. 50: HR-TEM Aufnahmen des Si/PANI-Komposits (Probe 58) (Messung: R. Theißmann)

Wie in Abb. 50b dargestellt, hat das hier gezeigte Siliciumpartikel einen Radius von 40 nm, inklusive der Polyanilinhülle beträgt der Radius des Partikels 50 nm. Legt man für die Siliciumnanopartikel eine mittlere Partikelgröße entsprechend den HR-TEM-Aufnahmen von 80 nm zugrunde, so lassen sich auf Basis der Annahme, dass alle Partikel eine homogene, 10 nm dicke Beschichtung aus PANI aufweisen, die Volumina von Silicium und PANI im Komposit berechnen. Für ein 80 nm Siliciumpartikel ergibt sich ein Volumen von  $2,68 \times 10^5 \text{ nm}^3$ , während das Volumen des Kompositpartikels mit  $5,23 \times 10^5 \text{ nm}^3$  ca. doppelt so groß ist. Das bedeutet, dass der Anteil von Polyanilin im Komposit im Bereich von 50% liegen muss.

Wenn nun die Siliciumpartikel beim Ladeprozess durch die Lithiumaufnahme um 300% expandieren, wächst ihr Volumen auf  $8,04 \times 10^5 \text{ nm}^3$  an. Da das Volumen von Polyanilin konstant bleibt, lässt sich nach dem Ladeprozess ein neues Kompositpartikelvolumen von  $1,06 \times 10^6 \text{ nm}^3$  berechnen. Aus den aufgeführten neuen Volumina ist es möglich, einen neuen Partikeldurchmesser (58 nm) und Kompositpartikeldurchmesser (63 nm) abzuleiten. Durch die neuen Durchmesser erschließt sich, dass die Polyanilinschicht nach einer Ausdehnung der Partikel noch 5 nm dick wäre.

Durch den hohen Anteil an Polyanilin erhält man ein Komposit, in dem die Nanopartikel wesentlich homogener von Polymer umgeben sind als in Probe 56 und auch in anderen,

in der Literatur beschriebenen Kompositen (vgl. Cai et al. [131]). Wie auch aus der Literatur [132] bekannt ist, kann es von Vorteil für das Zyklenverhalten sein, wenn die Menge an Matrixmaterial (hier: Polyanilin) in größerer Menge vorhanden ist. Da sich die Schichtdicke von Polyanilin, in der obigen Berechnung, nach Expansion der Siliciumpartikel halbiert, wird klar, dass es nur durch einen hohen Polyanilinanteil im Komposit möglich ist eine vollständige Ummantelung der Partikel auch nach einer Ausdehnung zu gewährleisten.

### **6.3.2.2 Partikelgrößenbestimmung**

Direkt nach der Polymerisation von Anilin in der Silicium-Dispersion wurde die Partikelgrößenverteilung des hergestellten Si/PANI-Komposits (Probe 58) mit DLS bestimmt. Es wurde ein durchschnittlicher Partikeldurchmesser (Modalwert) von 832 nm mit einer sehr breiten Partikelverteilung festgestellt. Da das Material zusätzlich einige größere Partikel enthielt, wurde das frisch synthetisierte Si/PANI-Komposit zur Homogenisierung in einer Nassmühle gemahlen, um somit die Prozessierbarkeit zu Elektroden zu verbessern. Dabei konnte die Kompositpartikelgröße deutlich reduziert werden. Nach mehreren Mahlvorgängen ergab sich letztlich ein Partikeldurchmesser (Modalwert) von 102 nm. Der Polydispersitätsindex (PDI) des Endproduktes ist kleiner 0,2 (siehe Anhang 9.10) und zeugt von einer engen Partikelgrößenverteilung (siehe Abb. 51). Der erreichte Kompositdurchmesser ist nur geringfügig größer, als der der gemahlene Siliciumnanopartikel. So kann man davon ausgehen, dass durch das Mahlen Aggregate, die sich während der Polymerisation gebildet haben, nahezu vollständig wieder aufgebrochen werden konnten. Der Größenunterschied (Durchmesser) zwischen Silicium- und Kompositpartikel beträgt ca. 19 nm, was sehr gut mit der beobachteten Dicke der Polymerhülle (vgl. HR-TEM-Aufnahmen in Abschnitt 6.3.2.1) übereinstimmt.

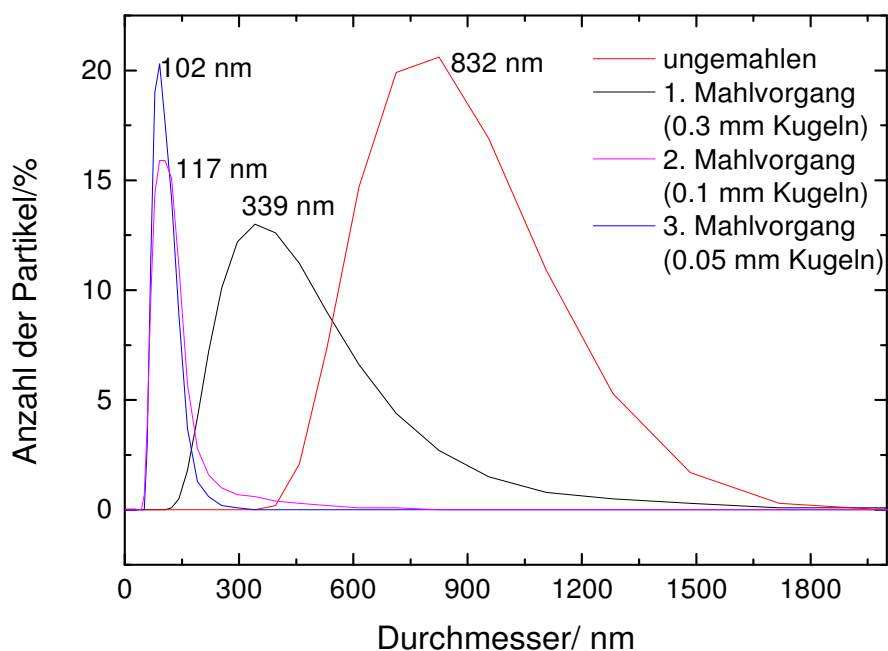


Abb. 51: Partikelgrößenverteilung des Si/PANI-Komposits vor und nach Mahlvorgängen mit unterschiedlichen Mahlkugelgrößen, inklusive der durchschnittlichen Partikeldurchmesser (Modalwert)

### 6.3.2.3 Bestimmung der BET-Oberfläche und der Porosität

Mittels Stickstoffabsorption konnte für das Si/PANI-Komposit eine BET-Oberfläche von  $23,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  bestimmt werden (vgl. Tabelle 6 und Anhang 9.3). Die zugängliche Oberfläche ist damit kleiner als die des Si/C-Komposits (vgl. Tabelle 4 und Anhang 9.2). Die aus den Volumenanteilen bestimmte Mischdichte des Si/PANI-Komposits beträgt  $1,87 \text{ g cm}^{-3}$  (Dichte PANI =  $1,4 \text{ g cm}^{-3}$ ). Mit Formel 25 und Kenntnis über die Mischdichte lässt sich die Partikelgröße des Komposits berechnen. Diese liegt mit 137 nm in gleicher Größenordnung wie die Partikelgröße, die sich bereits aus den HR-TEM Messung ergab (ca. 100 nm).

Tabelle 6: Ergebnisse der BET Messung von Probe 58

BET-Oberfläche	C-Konstante	Partikelgröße
$23,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	124,46	137 nm

#### 6.3.2.4 Spektroskopische Untersuchungen

Das FTIR-Spektrum des gemahlenden Si/PANI-Komposits wurde in diffuser Reflexion gemessen, siehe Abb. 52. Da die Siliciumnanopartikel für dieses Komposit nicht funktionalisiert sondern mit Polyanilin ummantelt wurden, sind für sie nur die charakteristischen Peaks von teilweise oxidiertem und Wasserstoff-terminiertem Silicium im Spektrum zu finden. Diese können auf der Basis der Valenzschwingung der Si-O-Si-Bindung bei  $1107\text{ cm}^{-1}$  [100, 101], der Deformationsschwingung bei  $880\text{ cm}^{-1}$  von  $\text{O}_3\text{-Si-H}$  [98], der Si-H-Valenzschwingung von Silicium zurückgebunden an Silicium ( $\text{H}_{4-x}\text{-Si-Si}$  ( $x = 1, 2, 3$ )) bei ca.  $2120\text{ cm}^{-1}$  [98, 99] und der Si-H-Streckschwingung von Silicium zurückgebunden an Sauerstoff bei  $2259\text{ cm}^{-1}$ , zugewiesen werden.

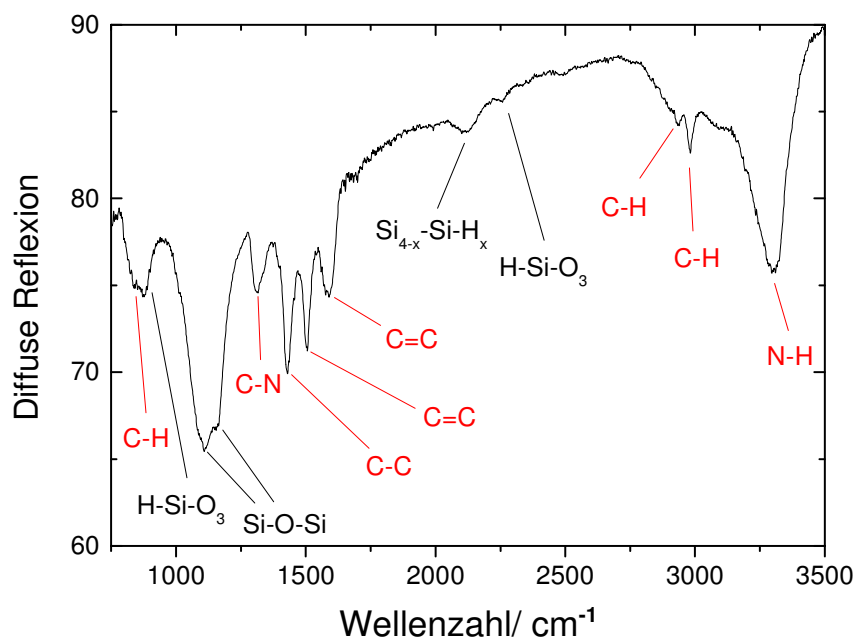


Abb. 52: FTIR-Spektrum des Si/PANI-Komposits

Polyanilin kann durch die C-H- und C=C-Streckschwingungen der Benzol- und Chinonringe identifiziert werden. Diese befinden sich bei  $2989$  und  $2933\text{ cm}^{-1}$  bzw. bei  $1501$  und  $1590\text{ cm}^{-1}$  [133, 134]. Die C-C-Streckschwingung findet man bei  $1432\text{ cm}^{-1}$ . Ebenso sieht man die C-H Kippschwingung des 1,4-disubstituierten Benzolrings bei  $838\text{ cm}^{-1}$  [135], die auch auf PANI zurückzuführen ist. Die Amingruppen des Polymers sind anhand der N-H-

Streckschwingung bei  $3303\text{ cm}^{-1}$  und der C-N-Streckschwingung bei  $1313\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen [136].

### 6.3.2.5 Röntgenstrukturanalyse

In dem aufgenommenen Diffraktogramm (Abb. 53) lassen sich nach der Synthese des Si/PANI-Komposits neben den Peaks von Siliciumnanopartikeln, auch Peaks von Polyanilin erkennen. Analog zum Si/C-Komposit hat sich auch hier die Kristallitgröße der Siliciumnanopartikel – verglichen mit der Kristallinität des Ausgangsmaterials – nicht geändert, was man aus den übereinstimmenden Halbwertsbreiten der entsprechenden Signale erkennen kann.

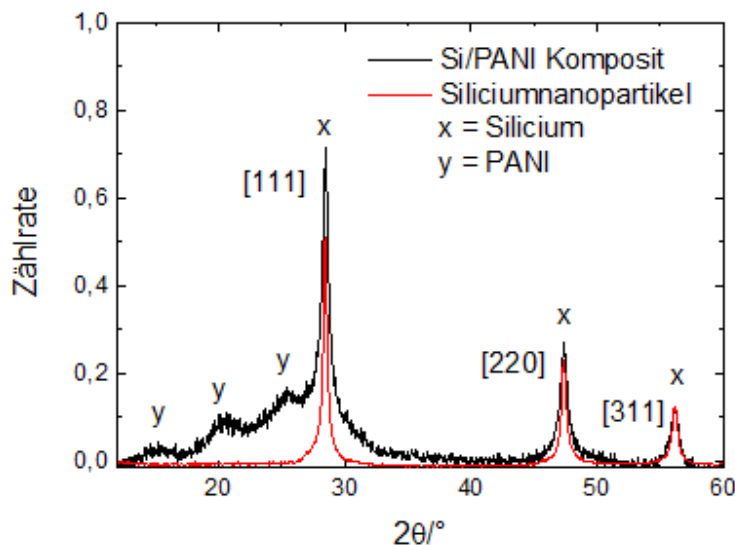


Abb. 53: XRD des Si/PANI-Komposits (Probe 58) (Siliciumnanopartikel sind zusätzlich mit den dazugehörigen Miller'schen Indizes versehen)

Es ist bekannt, dass amorphes Polyanilin bei Dotierung mit HCl teilweise kristallisiert [137]. Aus diesem Grund findet man zusätzlich zu den Signalen für Silicium drei Beugungsreflexe bei  $2\theta$  Werten von  $14^\circ$ ,  $20^\circ$  und  $25^\circ$ , die mit Literaturdaten für PANI übereinstimmen [138]. Sie können mit den Werten für (011), (020) und (200)-Reflexe indiziert werden [139]. Da eine Rietveld-Verfeinerung in Ermangelung an Strukturdaten von Polyanilin nicht möglich war, wurde die durchschnittliche Kristallgröße für Polyanilin mit der Scherrer-Gleichung (Formel 9) berechnet und es ergibt sich ein Wert von 4 nm. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die mittlere Schichtdicke des Polyanilins um die Siliciumnanopartikel 10 nm beträgt, ist dies ein durchaus nachvollziehbarer Wert, das heißt,

die Polyanilinschicht um die Siliciumnanopartikel enthält vermutlich kleinere Polyanilin-Kristallite.

### 6.3.2.6 Thermogravimetrie

Um den Anteil an Polyanilin im Komposit zu bestimmen und um die thermische Stabilität von Polyanilin genauer zu untersuchen, wurde eine thermogravimetrische Analyse unter Helium- bzw. Sauerstoffatmosphäre durchgeführt. Die zwei unterschiedlichen Atmosphären wurden ausgewählt, um die Stabilität des Komposits unter inerten und oxidierenden Bedingungen vergleichen zu können. Dies macht es möglich, die Zersetzung von PANI in gasförmige Spezies aufzuzeigen.

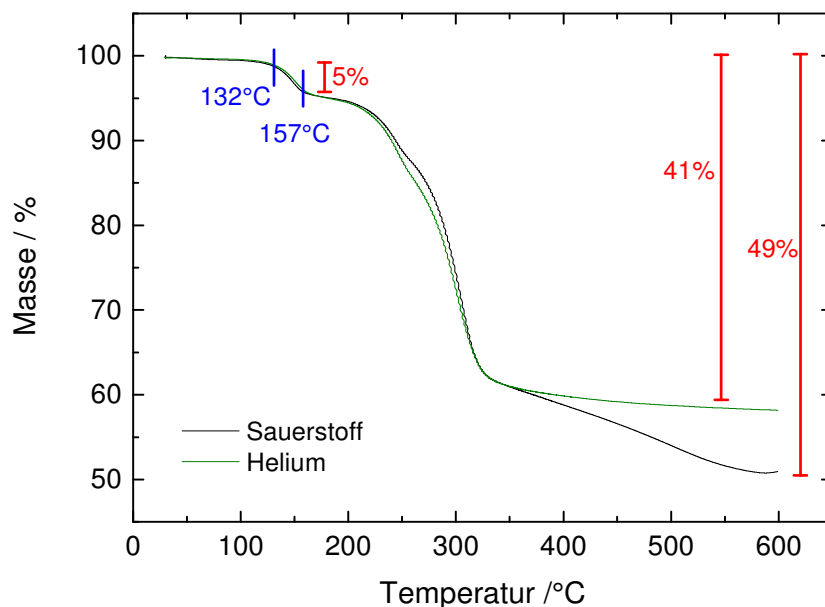


Abb. 54: Thermogravimetrische Analyse von Aktivmaterial 58 in einer Helium- bzw. Sauerstoffatmosphäre

Abb. 54 zeigt, dass das temperaturabhängige Verhalten der Probe unter Helium und Sauerstoff zwischen Raumtemperatur und 350°C annähernd identisch ist. Zwischen 132 und 157°C erfolgte der erste Massenverlust von 5%, dieser kann auf die Zersetzung von Polyanilin in Oligomer und Monomerreste zurückgeführt werden. Der sogenannte Ketten-spaltungsprozess wird durch die Abspaltung der schwach gebundenen Anilinmoleküle induziert. Ein weiterer Gewichtsverlust ist zwischen 157 und 350°C zu erkennen. In diesem

Temperaturbereich findet die weitere Zersetzung des Polyanilins in Alkenketten statt, die mit einer Bildung von gasförmigem Ammoniak einhergeht [140].

Der Gewichtsverlust zwischen 350 und 600°C unter Sauerstoff steht in Verbindung mit der Oxidation aller nicht-flüchtigen Komponenten zu gasförmigen Spezies wie CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O. Nachdem keine Massenzunahme stattfand, ist davon auszugehen, dass in dem gewählten Temperaturprofil kein SiO<sub>2</sub> entstanden ist.

Zusammengefasst erfährt das Si/PANI-Komposit unter Sauerstoffatmosphäre einen Massenverlust von 49%, der durch die Zersetzung des Polyanilins in Oligomer, Monomerreste und Alkenketten, sowie die Bildung von gasförmigem Ammoniak, CO<sub>2</sub> und Wasser entsteht. Schlussfolgernd kann man sagen, dass das Komposit in etwa aus 50% Polyanilin und 50% Silicium besteht (Abb. 54). Dieses Ergebnis stimmt mit den Abschätzungen auf Basis der HR-TEM-Aufnahme in Abb. 50 überein.

Verglichen mit Probe 56 (Abschnitt 6.3.1) und den Synthesen von Si/PANI-Kompositmaterialien anderer Arbeitsgruppen [9] besitzt Probe 58 einen relativ hohen Anteil an PANI.

#### **6.3.2.7 Leitfähigkeitsmessungen**

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit von gepressten Kompositpulvern konnte mit einem HP4192A Impedanzspektrometer analysiert werden. Dazu wurde für die Auswertung die aus den niederfrequenten Messwerten extrapolierte DC-Leitfähigkeit herangezogen. Die Methode der Impedanzspektroskopie wird zur Untersuchung sowohl von Ionen- als auch Elektronentransportvorgängen in Festkörpern und zur Bestimmung der frequenzabhängigen Leitfähigkeit genutzt [139].

Der gemessene elektrische Widerstand eines Objekts hängt im Wesentlichen von zwei Faktoren ab, zum einen von den elektrischen Kenndaten des Materials, aus dem er besteht und zum anderen von der Gestalt, die das Objekt hat. Für ein bekanntes Material ist der Widerstand eines Objekts invers proportional zu dessen Oberfläche  $A$  und proportional zu dessen Länge  $l$ . So kann die spezifische Leitfähigkeit  $G$  eines Objektes (siehe Formel 41) aus der Kenntnis über seine elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  und seine Geometrie berechnet werden.

$$G = \sigma \frac{A}{l}$$

Formel 41



Für die Messung wurde das pulverförmige Si/PANI-Komposit zu einem Pellet mit definierten Ausmaßen gepresst. Der Pressling wurde daraufhin in der Messzelle zwischen zwei Platinelektroden eingebaut (siehe Abb. 55). Die Messzelle befand sich in einem Keramik-Rohr, in dem die Zelle unter Schutzgas (Argon) temperiert werden konnte [140].

Das Impedanzspektrum wurde in einem Frequenzbereich zwischen 10 Hz und 10 MHz aufgenommen und zeigt einen für Halbleiter typischen symmetrischen Halbkreis (Abb. 56). Da bei den niederfrequenten Messungen keine Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung auftrat und somit Ohm'sches Verhalten auftritt, wurden die Impedanzdaten bei einer Frequenz von 10 Hz ausgewählt, um die temperaturabhängige DC-Leitfähigkeit zu ermitteln (Formel 41).

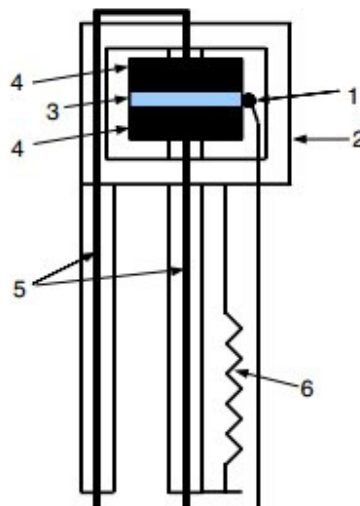


Abb. 55: Schema der Messzelle für Widerstandsmessungen von Pulvern [135]

1: Thermoelement, 2: Keramikrohr, 3: Probe, 4: Platinelektroden, 5: Platindraht, 6: Feder

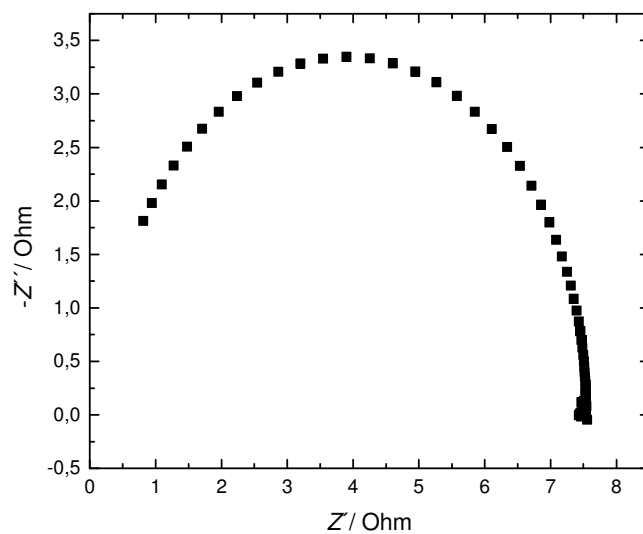


Abb. 56: Impedanzspektrum des Si/PANI-Komposits (Aktivmaterial 58) bei Raumtemperatur  
(Messung: S. Hartner)

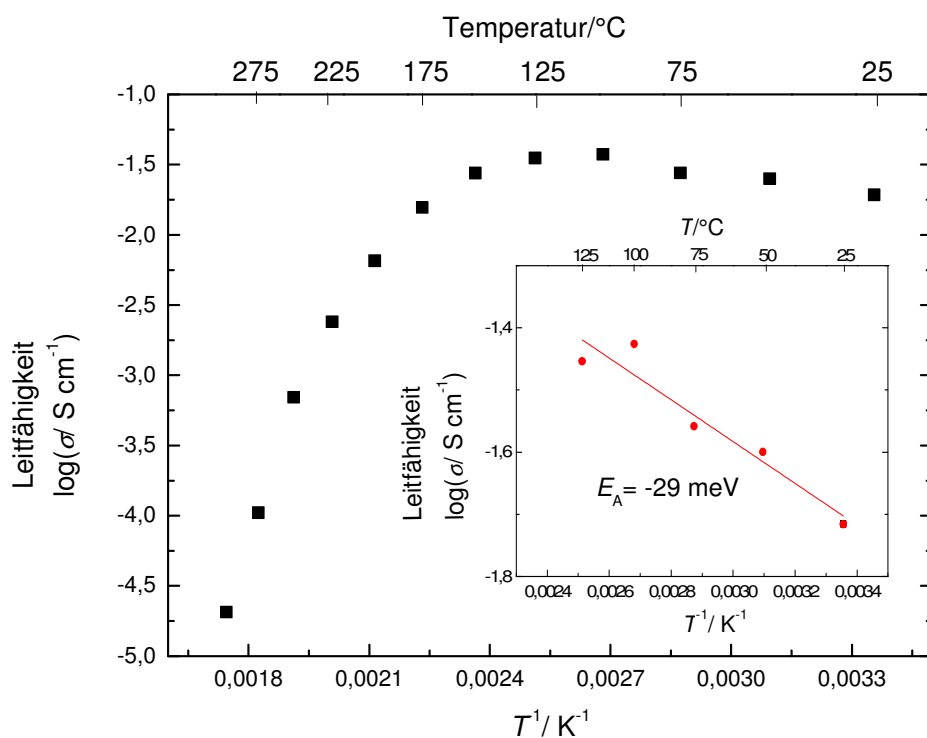


Abb. 57: Temperaturabhängige Leitfähigkeit des Aktivmaterials 58 (siehe Tabelle 1)  
(gemessen bei einer Frequenz von 10 Hz)

In Abb. 57 ist die DC-Leitfähigkeit des Si/PANI-Komposits in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Wie von halbleitenden Materialien, insbesondere dotiertem Polyanilin [143] zu erwarten, zeigt das Komposit von 25–125°C das Verhalten eines typischen NTC-Leiters, das heißt bei höheren Temperaturen nimmt die Leitfähigkeit des Materials zu.

In Übereinstimmung mit der TGA-Messung begann das Material sich ab 125°C zu zersetzen, was durch die Abnahme der Leitfähigkeit über 125°C erkannt werden kann. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Si/PANI-Komposit bis ca. 130°C thermisch und elektronisch stabil ist. Das Inset in Abb. 57 zeigt einen Ausschnitt der Messung bis 125°C einschließlich eines Arrhenius-Fits. Nach der Arrhenius-Gleichung (Formel 42) konnte eine Aktivierungsenergie  $E_A$  (Formel 43) von  $29 \pm 4$  meV berechnet werden. Dieses Ergebnis liegt im gleichen Bereich wie der Literaturwert von Polyanilin ( $50 \pm 8$  meV) [144].

$$\log(\sigma) = \log(\sigma_0) - \frac{E_A}{R} \frac{1}{T} \quad \text{Formel 42}$$

$$E_A = -m R \quad \text{Formel 43}$$

In Formel 42 wird, wie schon zuvor, die Leitfähigkeit mit  $\sigma$  dargestellt. Des Weiteren steht  $R$  für die Ideale Gaskonstante,  $m$  für die Steigung der Geraden (Inset Abb. 57) und  $T$  für die Temperatur. Wie man in Abb. 57 erkennen kann, beträgt die Leitfähigkeit des Si/PANI-Komposits bei Raumtemperatur ca.  $0,02 \text{ S cm}^{-1}$ . Es ist bekannt, dass mit abnehmender Kristallinität von Polyanilin auch dessen Leitfähigkeit sinkt [145]. In Übereinstimmung mit der HR-TEM-Messung (Abb. 50) und der Röntgenstrukturanalyse (Abb. 53) zeigt die im Vergleich zu kristallinem Polyanilin [145] relativ geringe Leitfähigkeit des Si/PANI-Komposits, dass das Polyanilin im Komposit hauptsächlich amorph vorlag.

#### 6.3.2.8 Elektrochemische Charakterisierung

Um zu überprüfen, inwieweit die erwarteten Signale für Silicium auch im Fall des Komposits mit 50% PANI auftauchen, wurde ein Cyclovoltammogramm des Materials (Probe 58) angefertigt (Abb. 58). Während der Elektrodenfertigung wurde dem Komposit Graphit beigemischt (vgl. Abschnitt 5.4), um eine gute elektrische Leitfähigkeit zu gewährleisten und die zu charakterisierende Elektrode räumlich besser zu strukturieren.

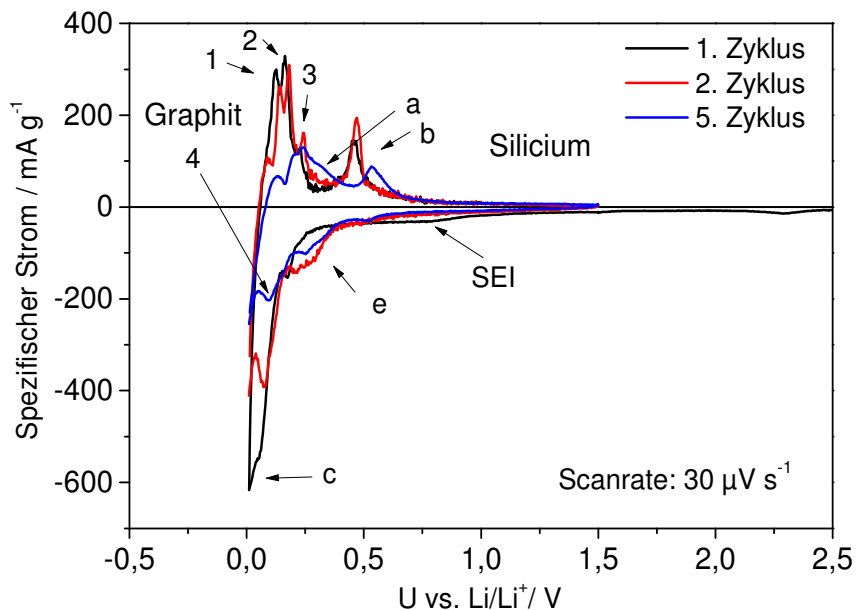


Abb. 58: Cyclovoltammogramm der Probe 58 (siehe Tabelle 1)  
(Messung: J. P. Badillo)

Da Graphit in die Elektrode eingearbeitet wurde, lassen sich neben den Signalen für das Komposit in Abb. 58 auch die charakteristischen Peaks für Graphit erkennen. Aufgrund der sehr ähnlichen Lithiumaufnahme-Potenziale von Silicium und Graphit ist es allerdings schwierig, die einzelnen Signale voneinander zu trennen.

Die anodischen Graphit Peaks bei 0,125 (1), 0,16 (2) und 0,23 V (3) wurden bereits in Abschnitt 6.1.6 erörtert. Die anodischen Peaks, die für die Lithiumextraktion aus Silicium stehen, sind in Abb. 58 bei 0,45 V (b) und bei 0,30 V (a) zu erkennen [111]. Vermutlich aufgrund der Überlagerung mehrerer Peaks tritt das Signal bei 0,30 V (a) erst im fünften Zyklus deutlicher hervor.

Auffällig ist, dass im ersten Zyklus ein breiter kathodischer Peak bei ca. 0,7 V auftritt, der auf die Bildung der SEI auf der Anodenoberfläche zurückzuführen ist [127]. Zudem erscheint zwischen 0,025 und 0,005 V, im ersten Zyklus ein starker kathodischer Peak, der sowohl der Lithiumaufnahme von Silicium, als auch von Graphit zugeordnet werden kann [8, 146-150].

In den nächsten Zyklen kann man zusätzliche kathodische Peaks erkennen. So steht das Signal bei 0,22 V (e) vermutlich für die Lithiumaufnahme von amorphem Silicium, während der Peak bei 0,05 V (c) mit der Bildung von  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  zusammenhängt [54,149]. Ein kathodischer Graphitpeak ist bei 0,15 V (4) zu finden [150]. Die weiteren Signale, die für die Lithiuminterkalation in Graphit stehen, werden von den Siliciumpeaks überlagert. Wie aus dem Cyclovoltammogramm von Polyanilin (Abb. 48) zu erwarten war, sind auch in dem Cyclovoltammogramm des Si/PANI-Komposits keine Peaks zu erkennen, die auf eine Zersetzung oder eine elektrochemische Aktivität von Polyanilin hindeuten. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit Messungen aus der Literatur [9], in denen ebenfalls keine Aktivität von Polyanilin in der verwendeten Spannungsregion nachgewiesen werden konnte.

Aus dem Cyclovoltammogramm (Abb. 58) des Si/PANI-Komposits lässt sich die tatsächliche spezifische Kapazität der Si/PANI-Anode mittels Integration berechnen. Für den ersten Zyklus aus Abb. 35 ergibt sich eine spezifische Kapazität von  $879 \text{ mAh g}^{-1}$ . Die berechnete Kapazität ist etwas höher als die theoretische Kapazität von  $643 \text{ mAh g}^{-1}$ . Diese setzt sich aus der Kapazität der Siliciumnanopartikel ( $10\% \rightarrow 420 \text{ mAh g}^{-1}$ ) und der Kapazität von Graphit ( $60\% \rightarrow 223 \text{ mAh g}^{-1}$ ) zusammen.

In Abb. 59 wird das Zyklenverhalten von Probe 58 dargestellt. Die Entladungstiefe (DOD) beträgt 100%. Nach einem Formierschritt (Entladen 0,1 C, Laden 0,3 C) wurde das Komposit mit einer C-Rate von 0,5 C zyklisiert (Entladen 0,5 C, Laden 0,5 C). Wie bereits berechnet, beträgt die theoretische Kapazität der Komposit-Elektrode  $643 \text{ mAh g}^{-1}$  (s.o.). Die aus der CV-Messung berechnete Kapazität ( $879 \text{ mAh g}^{-1}$ ) ist etwas höher als die theoretische Kapazität, stimmt aber in etwa mit der Anfangskapazität aus der zugehörigen Zyklisierung ( $850 \text{ mAh g}^{-1}$ , Abb. 59) überein. Wie bereits erwähnt ist es nicht ungewöhnlich, dass die gemessene Kapazität größer ist als die theoretische, da im ersten Zyklus ein Teil der Lithium-Ionen für die SEI-Bildung verbraucht werden.

Aus Abb. 59 kann man ersehen, dass die erste Entlade- bzw. Ladekapazität 850 bzw.  $561 \text{ mAh g}^{-1}$  beträgt, die dazugehörige Coulomb-Effizienz beträgt 66%. Das bedeutet, dass sich im ersten Zyklus ein relativ hoher irreversibler Kapazitätsverlust von 34% ergibt. Der für kommerzielle Graphitelektroden beobachtete Kapazitätsverlust beträgt 10-15%

(siehe auch Si/C-Komposit, Abschnitt 6.2.7). Der hier beobachtete hohe irreversible Kapazitätsverlust spricht dafür, dass das Si/PANI-Komposit eine große Oberfläche besitzt (vgl. Abschnitt 3.6), auf der sich eine große Menge Elektrolyt zersetzt, was so auch von anderen Arbeitsgruppen diskutiert wurde [131]. Bestätigt wird diese Annahme durch die Tatsache, dass die Kapazitätsverlustrate in den weiteren Zyklen nur noch 0,1% betragen. Die Effizienzen liegen, wie für Lithium-Ionen-Batterien typisch, zwischen 99,5 und 99,8%. Nach insgesamt 130 Zyklen besitzt die Elektrode noch 80% Restkapazität (bezogen auf den zweiten Entladevorgang). Wie in der Arbeitsthese vermutet, übertrifft das Zyklenverhalten des Si/PANI-Komposits damit sowohl die Zyklenstabilität von Siliciumnanopartikeln (Abb. 9), als auch die des Si/C-Komposits (Abb. 46) deutlich. Aus den Ergebnissen lässt sich zusätzlich ableiten, dass das Si/PANI-Komposit mit einem höheren Polyanilinanteil (Probe 58) ein besseres Zyklenverhalten besitzt als das Si/PANI-Komposit mit einem niedrigeren Polyanilinanteil (Probe 44). Die Höhe des Polyanilinanteils ist folglich entscheidend für die Zyklenstabilität des Komposits.

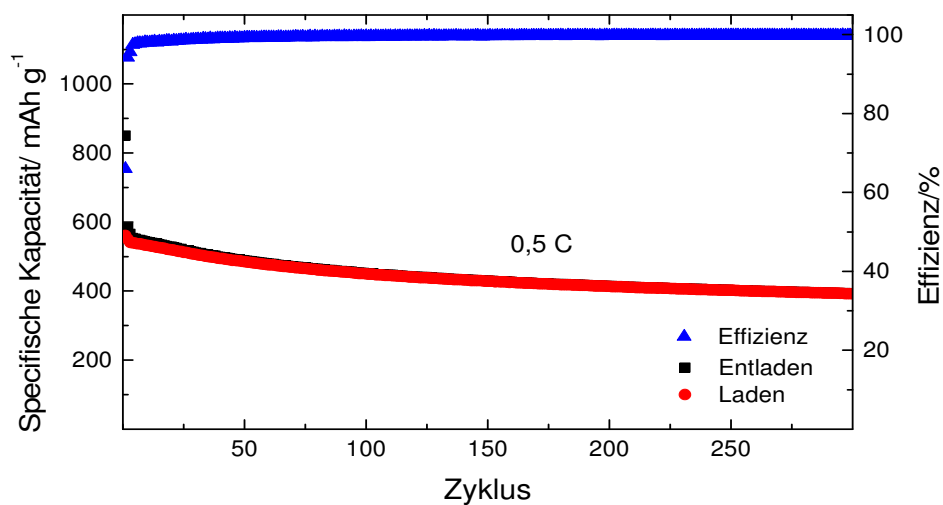


Abb. 59: Galvanostatische Zyklierung der Probe 58 (siehe Tabelle 1)  
(Messung: J. P. Badillo)

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Wie sowohl diese Arbeit als auch zahlreiche weitere Beispiele aus der Literatur zeigen ist es möglich, Siliciumnanopartikel als Anodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien einzusetzen. Dabei tritt das bekannte Problem auf, dass aus der ständigen Expansion und Kontraktion der Speichermaterialien beim Laden und Entladen eine schlechte Zyklenstabilität resultiert, so dass reines Silicium nicht als stabiles Anodenmaterial verwendbar ist. Ziel dieser Arbeit war es daher, den durch die Volumenänderung zunehmenden Kapazitätsverlust, im Wesentlichen hervorgerufen durch eine schlechte elektrische Anbindung der Siliciumnanopartikel, durch die Einbindung des Siliciums in Komposite einzugrenzen. Dazu wurden zwei Konzepte überprüft. Zum einen wurde ein Si/C-Komposit hergestellt, in dem Siliciumnanopartikeln in eine poröse Kohlenstoffmatrix eingebettet wurden, zum anderen wurden zwei Si/PANI-Komposite synthetisiert, bei denen die Siliciumnanopartikel von Polyanilin als einem leitfähigen flexiblen Polymer eingehüllt wurden.

In Kapitel 6.2 wurde, das Konzept der porösen Kohlenstoffmatrix untersucht. Wie den elektronenmikroskopischen Aufnahmen zu entnehmen, ist es gelungen, die Siliciumnanopartikel homogen in einer Kohlenstoffmatrix einzubetten. Die BET-Analyse bestätigt, dass die resultierende Kohlenstoffmatrix eine relativ kleine Oberfläche aufweist und gleichzeitig Poren besitzt, die groß genug sind, um den Transport von Lithium-Ionen zu gewährleisten. Die elektrochemischen Untersuchungen zeigen, dass das Material im Vergleich zu reinem Silicium bei verschiedenen C-Raten prinzipiell zyklensfest ist. Allerdings kommt es während der Zyklisierung zu hohen irreversiblen Kapazitätsverlusten, so dass die Restkapazität nach 75 Zyklen nur noch 40% der Anfangskapazität beträgt. Die hohen Kapazitätsverluste des Si/C-Komposit hängen vermutlich damit zusammen, dass das System der Kohlenstoffmatrix zu unflexibel ist, um die Volumenausdehnung der eingelagerten Siliciumnanopartikel auf Dauer auszuhalten.

Daher wurde ein zweites Kompositkonzept entwickelt, das auf einer im Vergleich zu Kohlenstoff flexibleren Matrix aufbaut. Hierbei handelt es sich um Komposite aus Siliciumnanopartikeln und Polyanilin (PANI). Anhand von zwei Si/PANI-Komposit-Varianten konnte der Einfluss des Anteils an Polyanilin untersucht werden (Abschnitt 6.3). Die vergleichenden Untersuchungen zeigen, dass ein höherer Anteil an Polyanilin im Komposit von Vor-

teil ist. HR-TEM-Untersuchungen des Si/PANI-Komposits mit einem Anteil von 50% Polyanilin zeigen, dass die Siliciumnanopartikel homogen mit einer ca. 10 nm dicken Polyanilin-Schicht ummantelt werden konnten. Berechnungen offenbaren, dass die Nanopartikel aufgrund des hohen Polyanilinsanteils auch noch nach einer Volumenausdehnung um 300% vollständig mit einer 5 nm dicken Polyanilin-Schicht ummantelt sind. Elektrochemische Untersuchungen an reinem Polyanilin konnten beweisen, dass durch PANI keine zusätzlichen Lithium-Ionen im gewählten Spannungsbereich interkaliert wurden und dass dieses unter den gewählten Bedingungen elektrochemisch stabil ist. Im Si/PANI-Komposit sind folglich allein die Siliciumnanopartikel als Aktivkomponente zu verstehen. Die galvanostatische Zyklisierung des Komposits mit 50% PANI belegt, dass die Langzeitstabilität dieses Materials deutlich verbessert ist im Vergleich zum reinen Silicium und zum Komposit mit Kohlenstoff. Dies wird darauf zurückgeführt, dass das Polymer, mit seiner natürlich porösen Struktur die Volumenänderung der Siliciumnanopartikel wesentlich besser aufnehmen konnte als die Kohlenstoffmatrix des Si/C-Komposits. Nach 130 Zyklen besaß das Si/PANI-Komposit immer noch 80% der Ausgangskapazität und selbst nach 250 Zyklen betrug die Kapazität noch  $410 \text{ mAh g}^{-1}$ . Aufgrund des niedrigeren Silicium Anteils wies das Si/PANI-Komposit allerdings eine geringere Kapazität auf als das Si/C-Komposit.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit, dass der Einsatz von Kompositen basierend auf Siliciumnanopartikeln als Anodenmaterial vielversprechend ist. Beide Kompositarten wiesen eine deutlich bessere Zyklenstabilität auf als reine Siliciumnanopartikel. Die elektrochemischen Ergebnisse des Si/PANI-Komposits, insbesondere des Komposits mit erhöhtem Polyanilinsanteil, übertreffen dabei die Ergebnisse des Si/C-Komposits und die anderer vergleichbarer Komposite aus der Literatur.

In zukünftigen Arbeiten wäre es möglich, beide Komposite weiterzuentwickeln, um eine Steigerung der Zyklenstabilität zu erzielen. Im Fall des Si/C-Komposits wäre es denkbar, in weiteren Versuchsschritten die Porosität und Beschaffenheit der Kohlenstoffmatrix besser einzustellen. Bei dem zurzeit als Anodenmaterialien eingesetzten Graphiten, die es zu ersetzen gilt, handelt es sich schließlich auch um hochentwickelte Materialien, die trotz einer hohen Porosität nur eine geringe spezifische Oberfläche besitzen, was auch auf die hier hergestellten Materialien übertragen werden müsste.



Im Fall des Si/PANI-Komposits ließe sich die Performanz vermutlich auch durch Veränderung der Zusammensetzung des Elektrodenslurries, insbesondere des Binders, weiter verbessern. Darüber hinaus ist es möglich, Polyanilin mit anderen Säuren zu dotieren z.B.  $\text{BF}_3$ , um so die Leitfähigkeit des Materials noch weiter zu erhöhen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit belegen, dass die Entwicklung von Lithium-Ionen-Batterien sehr komplex ist. Sobald eine Komponente im System verändert wird, müssen alle weiteren Komponenten dieser Veränderung angepasst werden. Das bedeutet für zukünftige Arbeiten, dass nicht nur ein neues Anodenmaterial weiterentwickelt werden muss, sondern auch Forschung zu Elektrolyt, Binder und Kathode erforderlich ist. In den in Kapitel 2.3.1 beschriebenen Untersuchungsschritten wurde gezeigt, dass für Siliciumanoden andere Elektrolytadditive erforderlich sind als für Graphitelektroden, entsprechendes gilt auch für neuartige Kathoden. Hat man eine stabile Silicium-basierte Anode mit einer ausreichenden Kapazität entwickelt, so ist es vermutlich nicht möglich, diese zunächst sinnvoll in Vollzellen einzubauen, da die hochkapazitive Anode die zurzeit verwendeten Kathodenmaterialien komplett entleeren würde. Für diese Problematik wurden in der Literatur bereits Vorschläge für mögliche Lösungen unterbreitet. Diese wären unter anderem die Anode vor dem Einbau zu lithieren oder die Anode zuvor mit Lithiumfolie oder SLMP (Stabilized Lithium Metal Powder) zu behandeln [151]. Ob diese Vorschläge allerdings in der Praxis umzusetzen sind, ist bisher nicht absehbar.

Abschließend kann festgestellt werden, dass Silicium grundsätzlich als Anodenmaterial geeignet ist. Es lässt sich als Nanopartikel zu wettbewerbsfähigen Kosten herstellen und weitere Optimierung lässt erwarten, dass die Langzeitstabilität deutlich steigen wird. Die in dieser Arbeit nutersuchten Siliciumnanopartikel-basierten Composite, die grundsätzlich zu einem guten Preis im industriellen Maßstab herstellbar sind, können dazu beitragen, zukünftig leistungsfähigere und kostengünstigere Batteriesysteme mit hoher Lebensdauer zu entwickeln.

## 8. Literatur

1. Besenhard, J.O., Yang, J., and Winter, M., *Will advanced lithium-alloy anodes have a chance in lithium-ion batteries?* Journal of Power Sources, 1997. **68**(1): 87.
2. Li, H., Wang, Z.X., Chen, L.Q., and Huang, X.J., *Research on Advanced Materials for Li-ion Batteries*. Advanced Materials, 2009. **21**(45): 4593.
3. *Zweiter Bericht der Nationalen Plattform für Elektromobilität*. 2011, Gemeinsame Geschäftsstelle Elektromobilität der Bundesregierung (GGEMO): Berlin. 32.
4. Kasavajjula, U., Wang, C.S., and Appleby, A.J., *Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells*. Journal of Power Sources, 2007. **163**(2): 1003.
5. Boukamp, B.A., Lesh, G.C., and Huggins, R.A., *All-solid Lithium Electrodes with mixed-conductor Matrix*. Journal of the Electrochemical Society, 1981. **128**(4): 725.
6. Chan, C.K., Peng, H.L., *High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires*. Nature Nanotechnology, 2008. **3**(1): 31.
7. Graetz, J., Ahn, C.C., Yazami, R., and Fultz, B., *Highly reversible lithium storage in nanostructured silicon*. Electrochemical and Solid State Letters, 2003. **6**(9): A194.
8. Liu, Y., Matsumura, T., *Preparation and characterization of Si/C composite coated with polyaniline as novel anodes for Li-ion batteries*. Electrochemical and Solid State Letters, 2005. **8**(11): A599.
9. Cai, J.-J., Zuo, P.-J., *Nano-silicon/polyaniline composite for lithium storage*. Electrochemistry Communications, 2010. **12**(11): 1572.
10. Focus Graphite Inc., <http://www.focusgraphite.com/technology/>, 2015.
11. Ristau, O., *Siliziumproduktion: Eine Branche vertröstet sich*, in [www.Ingenieur.de](http://www.Ingenieur.de). 2012.
12. Hamann, C.H. and Vielstich, W., *Elektrochemie*. 2005: Wiley-VCH.
13. Trueb, L.F. and Rüetschi, P., *Batterien und Akkumulatoren: Mobile Energiequellen Für Heute und Morgen*. 1997: Springer-Verlag GmbH.
14. Hofmann, P., *Hybridfahrzeuge: Ein Alternatives Antriebskonzept Für Die Zukunft*. 2010: Springer Wien.
15. Pistoia, G., *Batteries for Portable Devices*. 2005: Elsevier Science.

16. Braess, H.H. and Seiffert, U., *Vieweg Handbuch Kraftfahrzeugtechnik*. 2011: Vieweg & Teubner Verlag.
17. Van den Bossche, P., Vergels, F., *SUBAT: An assessment of sustainable battery technology*. Journal of Power Sources, 2006. **162**(2): 913.
18. Hasselmann, M. and Oetken, M., *Versuche zu Lithium-Ionen-Akkus*. Chemie in Unserer Zeit, 2014. **48**(2): 102.
19. Song, M.K., Park, S., *Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: the latest developments, challenges, and perspectives*. Materials Science & Engineering R-Reports, 2011. **72**(11): 203.
20. Reif, K. and Noreikat, K.E., *Kraftfahrzeug-Hybridantriebe: Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen*. 2012: Vieweg Friedrich & Sohn Verlagsgesellschaft mbH.
21. Latscha, H.P. and Mutz, M., *Chemie der Elemente*. 2011: Springer.
22. Larcher, D., Beattie, S., *Recent findings and prospects in the field of pure metals as negative electrodes for Li-ion batteries*. Journal of Materials Chemistry, 2007. **17**(36): 3759.
23. Beattie, S.D., Larcher, D., *Si electrodes for li-ion batteries - A new way to look at an old problem*. Journal of the Electrochemical Society, 2008. **155**(2): A158.
24. Wu, H., Chan, G., *Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolyte interphase control*. Nature Nanotechnology, 2012. **7**(5): 309.
25. Niederdraenk, F., *Ensemble-Modellierung von Röntgenbeugungsdaten zur Strukturbestimmung von Nanopartikeln*, in *Fakultät für Physik und Astronomie/ Lehrstuhl für Experimentelle Physik II*. 2009, Julius-Maximilians-Universität Würzburg.
26. Hatchard, T.D. and Dahn, J.R., *In situ XRD and electrochemical study of the reaction of lithium with amorphous silicon*. Journal of the Electrochemical Society, 2004. **151**(6): A838.
27. Fessmann, J. and Orth, H., *Angewandte Chemie u. Umwelttechnik*. 2002: Ecomed.
28. Badillo, J.P.J., *Persönliche Mitteilung*. 2012, Westfälische-Wilhelms Universität Münster, Institut für physikalische Chemie Prof. Winter.

29. Vezzini, A., *Lithiumionen-Batterien als Speicher für Elektrofahrzeuge Teil 1: Technische Möglichkeiten heutiger Batterien*. Bulletin SEV/VSE, 2009.
30. Kraytsberg, A. and Ein-Eli, Y., *Higher, Stronger, Better... A Review of 5 Volt Cathode Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries*. Advanced Energy Materials, 2012. **2**(8): 922.
31. Aurbach, D. and Chusid, O., eds. *Secondary Batteries-Lithium Rechargeable Systems/ Electrolytes: Additives*. Special Problems Related to Lithium Batteries that require the Use of Additive 2009, Elsevier B.V.
32. Besenhard, J.O., *Handbook of battery materials*. 1999: Wiley-VCH.
33. Nazri, G.A. and Pistoia, G., *Lithium Batteries: Science and Technology*. 2004: Springer.
34. Vetter, J., Novák, P., *Ageing mechanisms in lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2005. **147**(1–2): 269.
35. Verma, P., Maire, P., and Novak, P., *A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries*. Electrochimica Acta, 2010. **55**(22): 6332.
36. Zhang, S.S., *A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2006. **162**(2): 1379.
37. Zhang, S.S., Xu, K., and Jow, T.R., *EIS study on the formation of solid electrolyte*. Electrochimica Acta, 2006. **51**(8-9): 1636.
38. Huang, L., Min, Z., and Zhang, Q., *Solid electrolyte inter-phase on graphite anodes in Li-ion batteries*. Rev. Adv. Mater. Sci, 2014. **36**: 13.
39. Lee, H.H., Wan, C.C., and Wang, Y.Y., *Thermal stability of the solid electrolyte interface on carbon electrodes of lithium batteries*. Journal of the Electrochemical Society, 2004. **151**(4): A542.
40. Yen, Y.C., Chao, S.C., Wu, H.C., and Wu, N.L., *Study on Solid-Electrolyte-Interphase of Si and C-Coated Si Electrodes in Lithium Cells*. Journal of the Electrochemical Society, 2009. **156**(2): A95.
41. Cao Cuong, N., Choi, H., and Song, S.-W., *Roles of Oxygen and Interfacial Stabilization in Enhancing the Cycling Ability of Silicon Oxide Anodes for Rechargeable Lithium Batteries*. Journal of the Electrochemical Society, 2013. **160**(6): A906.

42. Lee, H.H., Wang, Y.Y., *The function of vinylene carbonate as a thermal additive to electrolyte in lithium batteries*. Journal of Applied Electrochemistry, 2005. **35**(6): 615.
43. Dalavi, S., Guduru, P., and Lucht, B.L., *Performance Enhancing Electrolyte Additives for Lithium Ion Batteries with Silicon Anodes*. Journal of the Electrochemical Society, 2012. **159**(5): A642.
44. Sethuraman, V.A., *Capaticy Fade due to ide-reactions in Silicon Anodes in Lithium-ion Batteries*. Portugaliae Electrochemica Acta.
45. Elazari, R. and Salitra, G., *Li Ion Cells Comprising Lithiated Columnar Silicon Film Anodes,  $TiS_2$  Cathodes and Fluorethylene Carbonate (FEC) as a Critically Imortant Component*. Journal of the Electrochemical Society, 2012. **159**(9): A1440.
46. Etacheri, V., Haik, O., *Effect of Fluoroethylene Carbonate (FEC) on the Performance and Surface Chemistry of Si-Nanowire Li-Ion Battery Anodes*. Langmuir, 2012. **28**(1): 965.
47. Choi, N.S., Yew, K.H., *Effect of fluoroethylene carbonate additive on interfacial properties of silicon thin-film electrode*. Journal of Power Sources, 2006. **161**(2): 1254.
48. Chen, J., Liu, J., *Unveiling the Roles of Binder in the Mechanical Integrity of Electrodes for Lithium-Ion Batteries*. Journal of the Electrochemical Society, 2013. **160**(9): A1502.
49. Drofenik, J., Gaberscek, M., *Cellulose as a binding material in graphitic anodes for Li ion batteries: a performance and degradation study*. Electrochimica Acta, 2003. **48**(7): 883.
50. Yoshio, M., Brodd, R.J., and Kozawa, A., *Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies*. 2009: Springer.
51. Bridel, J.S., Azais, T., *Key Parameters Governing the Reversibility of Si/Carbon/CMC Electrodes for Li-Ion Batteries*. Chemistry of Materials, 2010. **22**(3): 1229.
52. Buqa, H., Holzapfel, M., *Study of styrene butadiene rubber and sodium methyl cellulose as binder for negative electrodes in lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2006. **161**(1): 617.
53. Guo, J. and Wang, C., *A polymer scaffold binder structure for high capacity silicon anode of lithium-ion battery*. Chemical communications, 2010. **46**(9): 1428.

54. Magasinski, A., Zdyrko, B., *Toward Efficient Binders for Li-Ion Battery Si-Based Anodes: Polyacrylic Acid*. ACS applied materials & interfaces, 2010. **2**(11): 3004.
55. Dearborn, S., *Charging Li-ion Batteries for Maximum Run Times*. Power Electronics Technology, 2005. **31**(4): 40.
56. Kletterer, B., Karl, U., Möst, D., Ulrich, S., *Lithium-Ionen Batterien: Stand der Technik und Anwendungspotenzial in Hybrid-, Plug-In Hybrid- und Elektrofahrzeugen*, in *Wissenschaftliche Berichte FZKA 7503*. 2009, Forschungszentrum Karlsruhe in der Helmholtz-Gemeinschaft.
57. Atkins, P.W., De Paula, J., Höpfner, A., and Bär, M., *Physikalische Chemie*. 2006: Wiley-VCH.
58. Spieß, L., Teichert, G., *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. 2009: Teubner.
59. Von Heimendahl, M., *Einführung in die Elektronenmikroskopie: Verfahren zur Untersuchung von Werkstoffen und anderen Festkörpern*. 1970: Vieweg Friedrich & Sohn Verlagsgesellschaft mbH.
60. Borisenko, V.E. and Ossicini, S., *What is What in the Nanoworld: A Handbook on Nanoscience and Nanotechnology*. 2013: Wiley.
61. Warren, B.E., *X-Ray Diffraction*. 1969: Dover Publications.
62. Dörfler, H.D., *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie*. 2002: Springer.
63. Mulisch, M. and Welsch, U., *Romeis - Mikroskopische Technik*. 2010: Spektrum Akademischer Verlag GmbH.
64. Sepeur, S., *Nanotechnologie*. 2008: Vincentz Network GmbH & Co. KG.
65. *Thermoanalyse 3 Auflage*. 1999: Wiley-VCH Verlag GmbH.
66. Ehrenberger, F., *Quantitative organische Elementaranalyse*. 1991: John Wiley & Sons Canada, Limited.
67. Zeeh, B., Meier, H., and Hesse, M., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. 2011: Thieme.
68. Günzler, H. and Heise, H.M., *IR - Spektroskopie: Eine Einführung*. 1996: Wiley-VCH Verlag GmbH.
69. Röthemeyer, F. and Sommer, F., *Kautschuk Technologie: Werkstoffe, Verarbeitung, Produkte*. 2006: Hanser.

70. Heinze, J., *Cyclic Voltammetry-Electrochemical Spectroscopy*. Angewandte Chemie-International Edition in English, 1984. **23**(11): 831.
71. Compton, R.G. and Banks, C.E., *Understanding Voltammetry*. 2011: Imperial College Press.
72. Von Blücher, H. and De Ruiter, E., *Verfahren zur Herstellung kugelförmiger Aktivkohle*. 2000.
73. Kitani, A., Yoshioka, K.-i., Maitani, S., and Ito, S., *Properties of elastic polyaniline*. Synthetic Metals, 1997. **84**(1–3): 83.
74. Daniels, C.A., *Polymers: Structure and Properties*. 1989: Taylor & Francis.
75. Wiggers, H., Starke, R., and Roth, P., *Silicon particle formation by pyrolysis of silane in a hot wall gasphase reactor*. Chemical Engineering & Technology, 2001. **24**(3): 261.
76. Hinds, W.C., *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*. 2012: Wiley.
77. Zink, I., *Nanopartikel: Lasergenerierte Herstellung Keramischer Nanopartikel-Aerosole*. 2010: Diplomica Verlag GmbH.
78. Buqa, H., Grogger, C., *Surface modification of graphite anodes by combination of high temperature gas treatment and silylation in nonaqueous solution*. Journal of Power Sources, 2001. **97-8**: 126.
79. Jung, Y.S., Lee, K.T., and Oh, S.M., *Si-carbon core-shell composite anode in lithium secondary batteries*. Electrochimica Acta, 2007. **52**(24): 7061.
80. Arshady, R., *Suspension, Emulsion an Dispersion Polymerization - A methodological Survey*. Colloid and Polymer Science, 1992. **270**(8): 717.
81. Büchel, S., *Absorber-Polymere auf Polyoxazolinbasis*. 2001: Utz, Wiss.
82. Gausepohl, H. and Bender, D., *Polystyrol*. 1996: Hanser Fachbuchverlag.
83. Aamodt, K., Abel, N., *Production of pions, kaons and protons in pp collisions at root s=900 GeV with ALICE at the LHC*. European Physical Journal C, 2011. **71**(6).
84. Hasegawa, G., Kanamori, K., Nakanishi, K., and Hanada, T., *Fabrication of activated carbons with well-defined macropores derived from sulfonated poly (divinylbenzene) networks*. Carbon, 2010. **48**(6): 1757.
85. Neely, J.W., *Characterization of Polymer Carbons derived from porous sulfonated Polystyrene*. Carbon, 1981. **19**(1): 27.

86. Bohringer, B., Gonzalez, O.G., *Polymer-based Spherical Activated Carbons-From Adsorptive Properties to Filter Performance*. Chemie Ingenieur Technik, 2011. **83**(1-2): 53.
87. Kickelbick, G., *Chemie für Ingenieure*. 2008: Pearson Studium.
88. Eichlseder, H. and Klell, M., *Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik: Erzeugung, Speicherung, Anwendung*. 2010: Vieweg & Teubner Verlag.
89. Fu, P., Hu, S., *Evaluation of the porous structure development of chars from pyrolysis of rice straw: Effects of pyrolysis temperature and heating rate*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012. **98**(0): 177.
90. Masoudi Soltani, S., Yazdi, S., and Hosseini, S., *Effects of pyrolysis conditions on the porous structure construction of mesoporous charred carbon from used cigarette filters*. Applied Nanoscience, 2013: 1.
91. Elias, H.G., *Makromoleküle: Band 3: Industrielle Polymere und Synthesen*. 2009: Wiley.
92. Can, M., Özçiçek Pekmez, N., and Yildiz, A., *Theoretical investigation of the proton effect on electropolymerization of aniline*. Polymer, 2003. **44**(8): 2585.
93. MacDiarmid, A.G., Chiang, J.C., *Polyaniline: Synthesis and Characterization of the Emeraldine Oxidation State by Elemental Analysis*, in *Conducting Polymers*, Alcácer, L., Editor. 1987, Springer Netherlands. 105.
94. Macdiarmid, A.G., Chiang, J.C., Richter, A.F., and Epstein, A.J., *Polyaniline: a new concept in conducting polymers*. Synthetic Metals, 1987. **18**(1–3): 285.
95. Marks, T., Trussler, S., *A Guide to Li-Ion Coin-Cell Electrode Making for Academic Researchers*. Journal of the Electrochemical Society, 2011. **158**(1): A51.
96. Kormer, R., Jank, M.P.M., *Aerosol synthesis of silicon nanoparticles with narrow size distribution-Part 1: Experimental investigations*. Journal of Aerosol Science, 2010. **41**(11): 998.
97. Lucovsky, G., Yang, J., *Oxygen-bonding Enviroments in Glow-Discharge deposited amorphous Silicon-Hydrogen Alloy-films*. Physical Review B, 1983. **28**(6): 3225.
98. Nelles, J., Sendor, D., *Surface chemistry of n-octane modified silicon nanoparticles analyzed by IR, C-13 CPMAS NMR, EELS, and TGA*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2007. **7**(8): 2818.



99. Sassi, Z., Bureau, J.C., and Bakkali, A., *Structural characterization of the organic/inorganic networks in the hybrid material (TMOS-TMSM-MMA)*. Vibrational Spectroscopy, 2002. **28**(2): 251.
100. Knipping, J., Wiggers, H., *Synthesis of high purity silicon nanoparticles in a low pressure microwave reactor*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2004. **4**(8): 1039.
101. Kwade, A., Blecher, L., and Schwedes, J., *Intensity of stress acting on and motion of grinding medium in stirrer mills*. Chemie Ingenieur Technik, 1997. **69**(6): 836.
102. Kamke, D. and Walcher, W., *Physik Für Mediziner*. 1994: Teubner.
103. MALVERN, *Zetasizer Nano Series User Manual (MAN0317)*. 2004(2).
104. Akbari, B., Pirhadi Tavandashti, M., and Zandrahimi, M., *Particle size characterization of nanoparticles – A practical approach* Iranian Journal of Materials Science & Engineering, 2011. **8**(2): 48.
105. Quantachrome, *Gas sorption operating manual*. Nova-e Series, 2008-2013: 106.
106. Demtröder, W., *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. 2010: Springer.
107. Levi, M.D. and Aurbach, D., *The mechanism of lithium intercalation in graphite film electrodes in aprotic media. 1. High resolution slow scan rate cyclic voltammetric studies and modeling*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1997. **421**(1-2): 79.
108. Zhang, S.S. and Jow, T.R., *Study of poly (acrylonitrile-methyl methacrylate) as binder for graphite anode and LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode of Li-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2002. **109**(2): 422.
109. Liu, N.A., Huo, K.F., *Rice husks as a sustainable source of nanostructured silicon for high performance Li-ion battery anodes*. Scientific Reports, 2013. **3**.
110. Chandrasekaran, R., Magasinski, A., Yushin, G., and Fuller, T.F., *Analysis of Lithium Insertion/Deinsertion in a Silicon Electrode Particle at Room Temperature*. Journal of the Electrochemical Society, 2010. **157**(10): A1139.
111. Obrovac, M. and Krause, L., *Reversible cycling of crystalline silicon powder*. Journal of the Electrochemical Society, 2007. **154**(2): A103.
112. Fan, Y., Zhang, Q., *High performance lithium ion battery anodes based on carbon nanotube-silicon core-shell nanowires with controlled morphology*. Carbon, 2013. **59**: 264.

113. Green, M., Fielder, E., *Structured silicon anodes for lithium battery applications*. Electrochemical and Solid State Letters, 2003. **6**(5): A75.
114. Kalu, E.E., Nwoga, T.T., Srinivasan, V., and Weidner, J.W., *Cyclic voltammetric studies of the effects of time and temperature on the capacitance of electrochemically deposited nickel hydroxide*. Journal of Power Sources, 2001. **92**(1-2): 163.
115. Boo, B.H., *Infrared and Raman Spectroscopic Studies Tris(trimethylsilyl)silane Derivatives of (CF<sub>3</sub>)(3)Si(3)Si-XX = H, Cl, OH, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)(3) : Vibrational Assignments by Hartree-Fock and Density-functional Theory Calculations*. Journal of the Korean Physical Society, 2011. **59**(5): 3192.
116. Zwick, G. and Basmer, P., *Theorie der FTIR Spektroskopie*. GASMET FT-IR Analysator: 45.
117. Buriak, J.M., *Organometallic Chemistry on Silicon and Germanium Surfaces*. Chemical Reviews, 2002. **102**(5): 1271.
118. Hwu, J.R. and Wang, N., *Steric influence of the trimethylsilyl group in organic reactions*. Chemical Reviews, 1989. **89**(7): 1599.
119. Ferrari, A.C. and Robertson, J., *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*. Physical Review B, 2000. **61**(20): 14095.
120. Kallenrode, M.B., *Rechenmethoden der Physik: Mathematischer Begleiter zur Experimentalphysik*. 2013: Springer Berlin Heidelberg.
121. Beiss, P., *Pulvermetallurgische Fertigungstechnik*. 2012: Springer Vieweg.
122. Eckle, I., P.Wasserscheid, Böhringer, B., and Roth, D., *Activated carbon, preferably activated carbon equipped and/or fitted with metal component comprising a metal-containing, preferably metal compound-containing ionic liquid, useful as protective material for civil or military purpose*. 2001, BLÜCHER GmbH, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg: Deutschland.
123. Shen, J.B., Tang, Y.G., Liang, Y.Z., and Tan, X.X., *Relationship between initial efficiency and structure parameters of carbon anode material for Li-ion battery*. Journal of Central South University of Technology, 2008. **15**(4): 484.
124. Allen, T., *Particle Size Measurement: Volume 2: Surface Area and Pore Size Determination*. 1997: Springer.
125. Noh, M., Kwon, Y., *Amorphous carbon-coated tin anode material for lithium secondary battery*. Chemistry of Materials, 2005. **17**(8): 1926.

126. Winter, M., *The Solid Electrolyte Interphase - The Most Important and the Least Understood Solid Electrolyte in Rechargeable Li Batteries*. Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics, 2009. **223**(10-11): 1395.
127. Van Schalkwijk, W. and Scrosati, B., *Advances in Lithium-Ion Batteries*. 2002: Springer.
128. Inamdar, A.I., Kim, Y.S., Sohn, J.S., and Im, H., *Supercapacitive Characteristics of Electrodeposited Polyaniline Thin Films Grown on Indium-doped Tin-oxide Substrates*. Journal of the Korean Physical Society, 2011. **59**(1): 145.
129. Jeon, J.-W., Ma, Y., *Oxidatively stable polyaniline:polyacid electrodes for electrochemical energy storage*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013. **15**(24): 9654.
130. Doh, C.-H., Kim, S.I., *Synthesis of silicon-carbon by polyaniline coating and electrochemical properties of the Si-C/ Li cell*. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2006. **27**(8): 1175.
131. Radhakrishnan, S. and Deshpande, S.D., *Conducting polymers functionalized with phthalocyanine as nitrogen dioxide sensors*. Sensors, 2002. **2**(5): 185.
132. Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B., *Spektroskopische Methoden der organischen Chemie*. 2005, Stuttgart: Thieme Verlag.
133. Babazadeh, M., *Aqueous dispersions of DBSA-doped polyaniline: One-pot preparation, characterization, and properties study*. Journal of Applied Polymer Science, 2009. **113**(6): 3980.
134. Wang, W. and Schiff, E.A., *Polyaniline on crystalline silicon heterojunction solar cells*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(13): 133504.
135. MacDiarmid, A.G. and Epstein, A.J., *Secondary doping in polyaniline*. Synthetic Metals, 1995. **69**(1-3): 85.
136. Chaudhuri, D., Kumar, A., Rudra, I., and Sarma, D.D., *Synthesis and spectroscopic characterization of highly conducting BF<sub>3</sub>-doped polyaniline*. Advanced Materials, 2001. **13**(20): 1548.
137. Kavitha, B., Prabakar, K., *Synthesis and Characterization of Nanosize Conducting Polyaniline, Titania and Their Composite*, in *Proceeding of International Conference on Recent Trends in Applied Physics & Material Science*, Bhardwaj, S., Shekhawat, M.S., and Suthar, B., Editors. 2013, Amer Inst Physics: Melville. 97.

138. Traore, M.K., Stevenson, W.T.K., *Thermal analysis of polyaniline Part I. Thermal degradation of HCl-doped emeraldine base*. Synthetic Metals, 1991. **40**(2): 137.
139. Ende, D. and Mangold, K.M., *Impedance spectroscopy*. Chemie in unserer Zeit, 1993. **27**(3): 134.
140. Hartner, S., Ali, M., *Electrical properties of aluminum-doped zinc oxide (AZO) nanoparticles synthesized by chemical vapor synthesis*. Nanotechnology, 2009. **20**(44).
141. Singla, M.L., Awasthi, S., Srivastava, A., and Jain, D.V.S., *Effect of doping of organic and inorganic acids on polyaniline/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite for NTC and conductivity behaviour*. Sensors and Actuators A: Physical, 2007. **136**(2): 604.
142. Salaneck, W.R., Liedberg, B., *Physical Characterization of some Polyaniline*. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1985. **121**(1-4): 191.
143. Fosong, W., Jinsong, T., *Study on the Crystallinity of Polyaniline*. Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics, 1988. **160**(1): 175.
144. Chen, M., Du, C., *Silicon/Graphite/Polyaniline Nanocomposite with Improved Lithium-Storage Capacity and Cyclability as Anode Materials for Lithium-ion Batteries* International Journal of Electrochemical Science, 2012(7): 819.
145. Joho, F., Rykart, B., *Relation between surface properties, pore structure and first-cycle charge loss of graphite as negative electrode in lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2001. **97–98**: 78.
146. Yoshimura, K., Suzuki, J., Sekine, K., and Takamura, T., *Evaluation of the Li insertion/extraction reaction rate at a vacuum-deposited silicon film anode*. Journal of Power Sources, 2005. **146**(1–2): 445.
147. Liu, W.-R., Kuo, S.-L., Lin, Ch-Y., Chiu, Y-Ch., Su, Ch-Y., Wu, H-C., Hsieh, C-T., *Characterization and Electrochemical Behavior of Graphene-Based Anode for Li-Ion Batteries*. The Open Materials Science Journal, 2011. **5**(236).
148. Lee, J.-I., Choi, N.-S., and Park, S., *Highly stable Si-based multicomponent anodes for practical use in lithium-ion batteries*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(7): 7878.
149. Obrovac, M.N. and Christensen, L., *Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction*. Electrochemical and Solid State Letters, 2004. **7**(5): A93.
150. Xu, F.J., Xu, D., Kang, E.T., and Neoh, K.G., *Self-doped conductive polymer-silicon hybrids from atom transfer radical graft copolymerization of sodium styrenesulfonate*

*with polyaniline covalently tethered on the Si(100) surface.* Journal of Materials Chemistry, 2004. **14**(17): 2674.

151. Liu, N.A., Hu, L.B., *Prelithiated Silicon Nanowires as an Anode for Lithium Ion Batteries.* ACS nano, 2011. **5**(8): 6487.

## 9. Anhang

### 9.1 BET-Messung von Siliciumnanopartikeln (HW)

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA instruments  
©1994-2006, Quantachrome Instruments  
version 2.2



Analysis		Report	
Operator: Hans	Date: 2010/07/16	Operator: Beate	Date: 12/16/2013
Sample ID: Si_HWR126	Filename: C:\QCdata\Physisorb\Si_B_HWR126_2010_06_16_01b.qps		
Sample Desc: Silicium 1% Bor	Comment: Heating 2 hr at 150oC		
Sample weight: 0.15 g	Sample Volume: 0.06522 cc	Sample Density: 2.3 g/cc	
Outgas Time: 19.5 hrs	Outgas Temp: 150.0 C		
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp: 77.3 K		
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)	Equil time: 350/350 sec (ads/des)	Equil timeout: 800/800 sec (ads/des)	
Analysis Time: 47.0 min	End of run: 2010/07/16 15:32:14	Instrument: Nova Station A	
Cell ID: 3			

#### Multi-Point BET

#### Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K	
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å²	Liquid Density: 0.808 g/cc

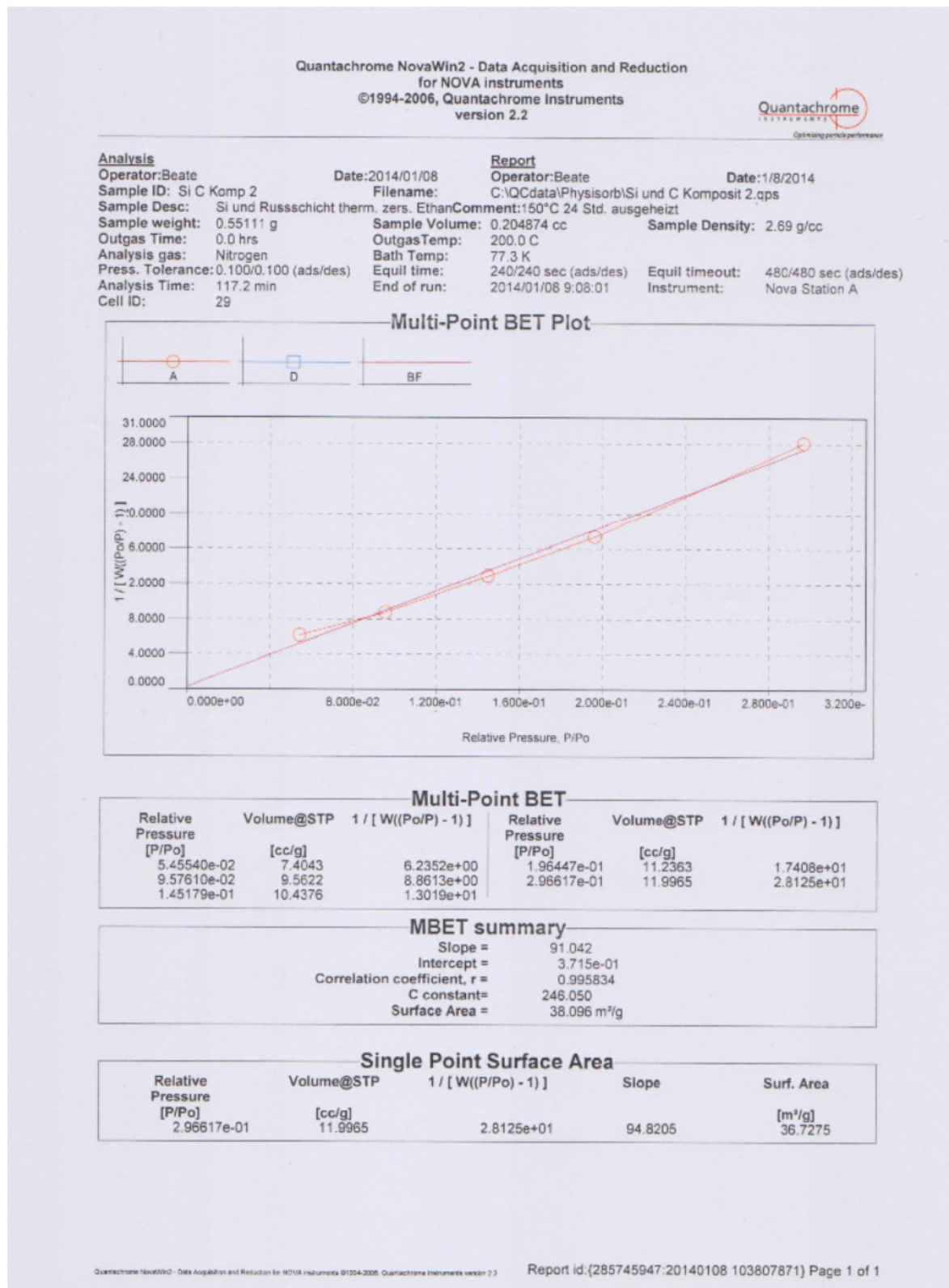
#### Multi-Point BET Data

Relative Pressure [P/Po]	Volume@STP [cc/g]	1 / [ W((Po/P) - 1) ]	Relative Pressure [P/Po]	Volume@STP [cc/g]	1 / [ W((Po/P) - 1) ]
4.56790e-02	3.2779	1.1683e+01	1.98954e-01	4.8583	4.0903e+01
9.71400e-02	3.8785	2.2196e+01	2.97389e-01	5.8859	5.7537e+01
1.48208e-01	4.3384	3.2089e+01			

#### BET summary

Slope = 181.348  
Intercept = 4.324e+00  
Correlation coefficient, r = 0.999000  
C constant = 42.939  
Surface Area = 18.756 m²/g

## 9.2 BET-Messung des Si/C-Komposits





Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA Instruments  
©1994-2006, Quantachrome Instruments  
version 2.2



Analysis

Operator: Beate  
Sample ID: Si C Komp 2  
Sample Desc: Si und Russsschicht therm. zers. Ethan  
Sample weight: 0.55111 g  
Outgas Time: 0.0 hrs  
Analysis gas: Nitrogen  
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)  
Analysis Time: 117.2 min  
Cell ID: 29

Date: 2014/01/08

Filename:

C:\QCdata\Physisorb\Si und C Komposit 2.qps

Report

Operator: Beate

Date: 1/8/2014

Comment: 150°C 24 Std. ausgeheizt

Sample Volume: 0.204874 cc

Sample Density: 2.69 g/cc

OutgasTemp: 200.0 C

Bath Temp: 77.3 K

Equil time: 240/240 sec (ads/des)

Equil timeout: 480/480 sec (ads/des)

End of run: 2014/01/08 9:08:01

Instrument: Nova Station A

Total Pore Volume

Data Reduction Parameters Data

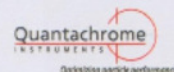
<u>Adsorbate</u>	Nitrogen	Temperature	77.350K	
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å²	Liquid Density: 0.808 g/cc

Total Pore Volume summary

Total Pore Volume

Total pore volume = 1.615e-02 cc/g for  
pores smaller than 0.9 nm (Radius)  
at P/Po = 0.14518

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA Instruments  
©1994-2006, Quantachrome Instruments  
version 2.2



Analysis

Operator: Beate  
Sample ID: Si C Komp 2  
Sample Desc: Si und Russsschicht therm. zers. Ethan  
Sample weight: 0.55111 g  
Outgas Time: 0.0 hrs  
Analysis gas: Nitrogen  
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)  
Analysis Time: 117.2 min  
Cell ID: 29

Date: 2014/01/08

Filename:

C:\QCdata\Physisorb\Si und C Komposit 2.qps

Report

Operator: Beate

Date: 1/8/2014

Comment: 150°C 24 Std. ausgeheizt

Sample Volume: 0.204874 cc

Sample Density: 2.69 g/cc

OutgasTemp: 200.0 C

Bath Temp: 77.3 K

Equil time: 240/240 sec (ads/des)

Equil timeout: 480/480 sec (ads/des)

End of run: 2014/01/08 9:08:01

Instrument: Nova Station A

Average Pore Size

Data Reduction Parameters Data

<u>Adsorbate</u>	Nitrogen	Temperature	77.350K	
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å²	Liquid Density: 0.808 g/cc

Average Pore Size summary

Average pore Radius = 8.47588e-01 nm



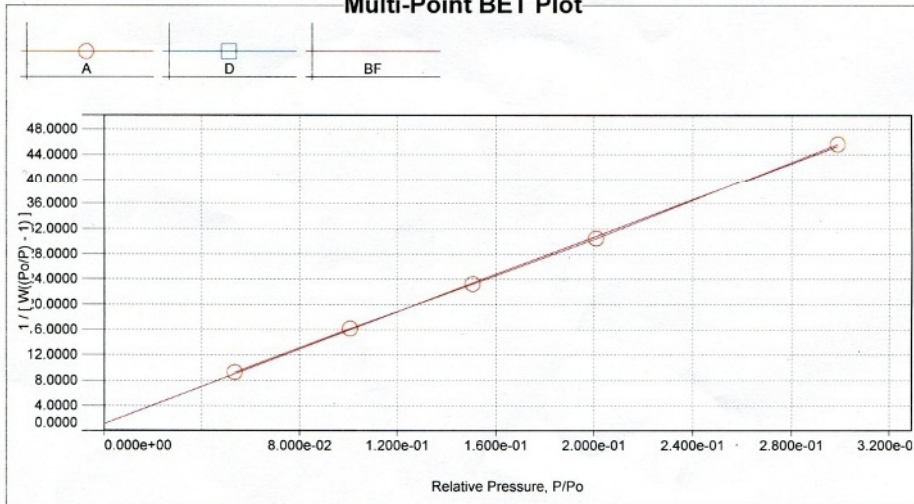
## 9.3 BET-Messung des Si/PANI-Komposits

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA Instruments  
©1994-2006, Quantachrome Instruments  
version 2.2



<b>Analysis</b>		<b>Report</b>	
Operator: Beate	Date: 2013/12/11	Operator: Beate	Date: 12/12/2013
Sample ID: PANI Si	Filename:	C:\QCdata\Physisorb\PANI und SiMw 20 Prozent.qps	
Sample Desc: Pani	Comment:	über Nacht ausgegast bei Raumtemperatur	
Sample weight: 0.15052 g	Sample Volume: 0.080492 cc	Sample Density: 1.87 g/cc	
Outgas Time: 0.0 hrs	Outgas Temp: 200.0 C		
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp: 77.3 K		
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)	Equil time: 240/240 sec (ads/des)	Equil timeout: 480/480 sec (ads/des)	
Analysis Time: 78.3 min	End of run: 2013/12/11 10:57:39	Instrument: Nova Station A	
Cell ID: 3			

Multi-Point BET Plot



Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume@STP [cc/g]	1 / [ W((P/Po) - 1) ]	Relative Pressure [P/Po]	Volume@STP [cc/g]	1 / [ W((P/Po) - 1) ]
5.37220e-02	4.8718	9.3238e+00	2.00771e-01	6.5945	3.0479e+01
1.01000e-01	5.5529	1.6188e+01	2.98916e-01	7.4801	4.5606e+01
1.50872e-01	6.1072	2.3278e+01			

MBET summary

Slope = 147.644  
Intercept = 1.196e+00  
Correlation coefficient, r = 0.999815  
C constant = 124.465  
Surface Area = 23.398 m<sup>2</sup>/g

Single Point Surface Area

Relative Pressure [P/Po]	Volume@STP [cc/g]	1 / [ W((P/Po) - 1) ]	Slope	Surf. Area [m <sup>2</sup> /g]
2.98916e-01	7.4801	4.5606e+01	152.5715	22.8255

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA instruments  
©1994-2006, Quantachrome Instruments  
version 2.2



**Analysis**

Operator: Beate  
Sample ID: PANI Si  
Sample Desc: Pani  
Sample weight: 0.15052 g  
Outgas Time: 0.0 hrs  
Analysis gas: Nitrogen  
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)  
Analysis Time: 78.3 min  
Cell ID: 3

Date: 2013/12/11

Filename: C:\QCdata\Physisorb\PANI und SiMw 20 Prozent.qps  
Comment: über Nacht ausgegast bei Raumtemperatur  
Sample Volume: 0.08049 cc  
OutgasTemp: 200.0 C  
Bath Temp: 77.3 K  
Equil time: 240/240 sec (ads/des)  
End of run: 2013/12/11 10:57:39

**Report**

Operator: Beate  
Date: 12/18/2013  
C:\QCdata\Physisorb\PANI und SiMw 20 Prozent.qps  
Sample Density: 1.87 g/cc  
Equil timeout: 480/480 sec (ads/des)  
Instrument: Nova Station A

**Total Pore Volume**

**Data Reduction Parameters Data**

<b>Adsorbate</b>	Nitrogen	<b>Temperature</b>	77.350K	<b>Liquid Density:</b>	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	<b>Cross Section:</b>	16.200 Å²		

**Total Pore Volume summary**

**Total Pore Volume**

Total pore volume = 9.447e-03 cc/g for  
pores smaller than 0.9 nm (Radius)  
at P/Po = 0.15087

**Analysis**

Operator: Beate  
Sample ID: PANI Si  
Sample Desc: Pani  
Sample weight: 0.15052 g  
Outgas Time: 0.0 hrs  
Analysis gas: Nitrogen  
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)  
Analysis Time: 78.3 min  
Cell ID: 3

Date: 2013/12/11

Filename: C:\QCdata\Physisorb\PANI und SiMw 20 Prozent.qps  
Comment: über Nacht ausgegast bei Raumtemperatur  
Sample Volume: 0.08049 cc  
Outgas Temp: 200.0 C  
Bath Temp: 77.3 K  
Equil time: 240/240 sec (ads/des)  
End of run: 2013/12/11 10:57:39

**Report**

Operator: Beate  
Date: 12/12/2013  
Sample Density: 1.87 g/cc  
Equil timeout: 480/480 sec (ads/des)  
Instrument: Nova Station A

**Average Pore Size**

**Data Reduction Parameters Data**

<u>Adsorbate</u>	Nitrogen	Temperature	77.350K	
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å²	Liquid Density: 0.808 g/cc

**Average Pore Size summary**

Average pore Radius = 8.07495e-01 nm



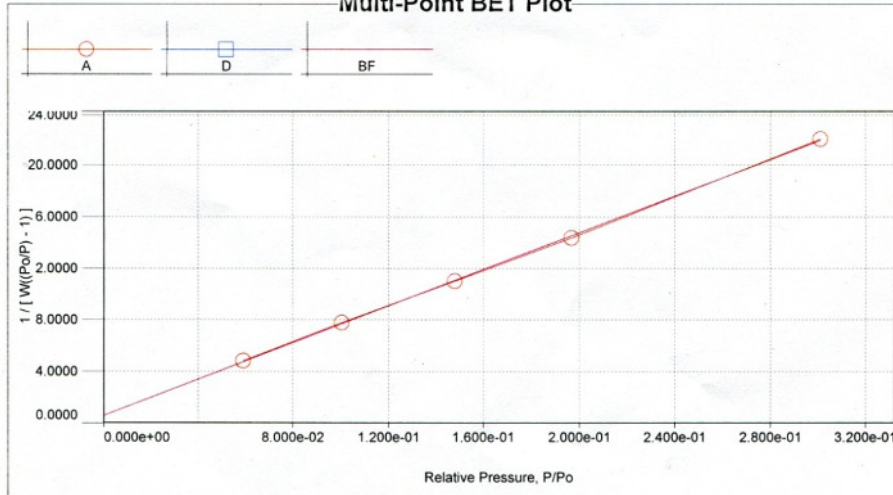
## 9.4 BET-Messung von Polyanilin

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA Instruments  
©1994-2006, Quantachrome Instruments  
version 2.2



<b>Analysis</b>		<b>Report</b>	
Operator: Beate	Date: 2013/12/12	Operator: Beate	Date: 12/12/2013
Sample ID: Polyanilin	Filename: C:\QCdata\Physisorb\Polyanilin.qps		
Sample Desc: Pani pyrolysiert	Comment: über Nacht ausgegast bei Raumtemperatur		
Sample weight: 0.14804 g	Sample Volume: 0.105743 cc	Sample Density: 1.4 g/cc	
Outgas Time: 0.0 hrs	Outgas Temp: 200.0 C		
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp: 77.3 K		
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)	Equil time: 240/240 sec (ads/des)	Equil timeout: 480/480 sec (ads/des)	
Analysis Time: 61.1 min	End of run: 2013/12/12 9:45:26	Instrument: Nova Station A	
Cell ID: 39			

Multi-Point BET Plot



Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume@STP [cc/g]	1 / [ W((P/Po) - 1) ]	Relative Pressure [P/Po]	Volume@STP [cc/g]	1 / [ W((P/Po) - 1) ]
5.87680e-02	10.2558	4.8711e+00	1.96751e-01	13.6203	1.4389e+01
1.00553e-01	11.4330	7.8236e+00	3.01074e-01	15.6363	2.2042e+01
1.47777e-01	12.5754	1.1033e+01			

MBET summary

Slope = 70.671  
Intercept = 6.548e-01  
Correlation coefficient, r = 0.999848  
C constant = 108.924  
Surface Area = 48.826 m<sup>2</sup>/g

Single Point Surface Area

Relative Pressure [P/Po]	Volume@STP [cc/g]	1 / [ W((P/Po) - 1) ]	Slope	Surf. Area [m <sup>2</sup> /g]
3.01074e-01	15.6363	2.2042e+01	73.2125	47.5672

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA instruments  
©1994-2006, Quantachrome Instruments  
version 2.2



**Analysis**

Operator: Beate  
Sample ID: Polyanilin  
Sample Desc: Pani pyrolysiert  
Sample weight: 0.14804 g  
Outgas Time: 0.0 hrs  
Analysis gas: Nitrogen  
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)  
Analysis Time: 61.1 min  
Cell ID: 39

Date: 2013/12/12

Filename: C:\QCdata\Physisorb\Polyanilin.qps  
Comment: über Nacht ausgegast bei Raumtemperatur  
Sample Volume: 0.10574 cc  
OutgasTemp: 200.0 C  
Bath Temp: 77.3 K  
Equil time: 240/240 sec (ads/des)  
End of run: 2013/12/12 9:45:26

**Report**

Operator: Beate Date: 12/12/2013

Sample Density: 1.4 g/cc

Equil timeout: 480/480 sec (ads/des)  
Instrument: Nova Station A

**Average Pore Size**

**Data Reduction Parameters Data**

<b>Adsorbate</b>	Nitrogen	<b>Temperature</b>	77.350K	
	Molec. Wt.: 28.013 g	<b>Cross Section:</b>	16.200 Å²	<b>Liquid Density:</b> 0.808 g/cc

**Average Pore Size summary**

Average pore Radius = 7.96789e-01 nm

**Analysis**

Operator: Beate  
Sample ID: Polyanilin  
Sample Desc: Pani pyrolysiert  
Sample weight: 0.2514 g  
Outgas Time: 0.0 hrs  
Analysis gas: Nitrogen  
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)  
Analysis Time: 90.3 min  
Cell ID: 3

Date: 2013/12/13

Filename: C:\QCdata\Physisorb\pollyanilin.qps  
Comment: über Nacht ausgegast bei Raumtemperatur  
Sample Volume: 0.139667 cc  
Outgas Temp: 200.0 C  
Bath Temp: 77.3 K  
Equil time: 240/240 sec (ads/des)  
End of run: 2013/12/13 14:59:48

**Report**

Operator: Beate  
Date: 12/16/2013  
Equil timeout: 480/480 sec (ads/des)  
Instrument: Nova Station A  
Sample Density: 1.8 g/cc

**Total Pore Volume**

**Data Reduction Parameters Data**

<b>Adsorbate</b>	Nitrogen	<b>Temperature</b>	77.350K	<b>Liquid Density:</b>	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	<b>Cross Section:</b>	16.200 Å²		

**Total Pore Volume summary**

**Total Pore Volume**

Total pore volume = 2.305e-01 cc/g for  
pores smaller than 0.9 nm (Radius)  
at P/Po = 0.15373



## 9.5 DLS von ungemahlenden Siliciumnanopartikeln

### Size Distribution Report by Number

v2.2



#### Sample Details

Sample Name: SiHw average  
SOP Name: mansettings.nano  
General Notes: Average result created from record number(s): 1 2 3 4 5

File Name: Si-Hw.dts	Dispersant Name: Ethanol
Record Number: 6	Dispersant RI: 1.364
Material RI: 3.50	Viscosity (cP): 1.2000
Material Absorbion: 0.010	Measurement Date and Time: 20 December 2013 14:30:...

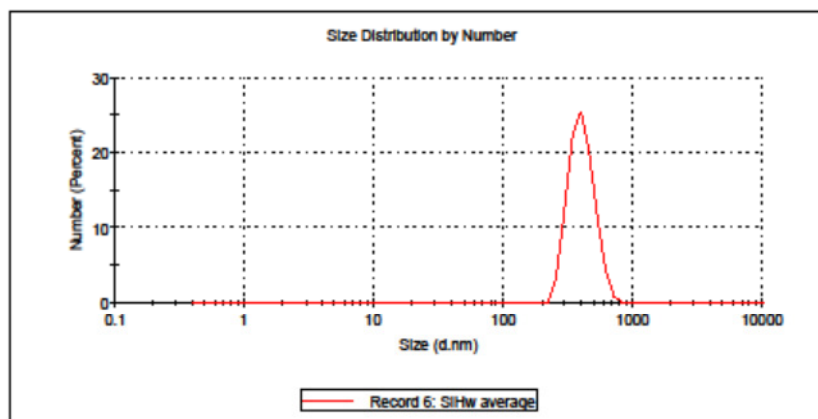
#### System

Temperature (°C): 20.0	Duration Used (s): 60
Count Rate (kcps): 338.2	Measurement Position (mm): 4.65
Cell Description: Disposable sizing cuvette	Attenuator: 5

#### Results

	Size (d.n...	% Number:	St Dev (d.n...
<b>Z-Average (d.nm): 495.0</b>	<b>Peak 1: 407.8</b>	100.0	91.91
<b>Pdl: 0.247</b>	<b>Peak 2: 0.000</b>	0.0	0.000
<b>Intercept: 0.746</b>	<b>Peak 3: 0.000</b>	0.0	0.000

Result quality **Refer to quality report**



## 9.6 DLS von gemahlene Siliciumnanopartikeln

### Size Distribution Report by Number v2.0

Malvern Instruments Ltd - © Copyright 2008



#### Sample Details

Sample Name: Si-NP\_Average

SOP Name: mansettings.nano

General Notes: Average result created from record number(s): 1 2 3 4 5

File Name: Si\_in\_ETOH.dts

Dispersant Name: Ethanol

Record Number: 6

Dispersant RI: 1.364

Material RI: 3.50

Viscosity (cP): 1.2000

Material Absorbance: 0.01

Measurement Date and Time: 04 November 2011 13:53:...

#### System

Temperature (°C): 20.0

Duration Used (s): 70

Count Rate (kcps): 199.3

Measurement Position (mm): 1.05

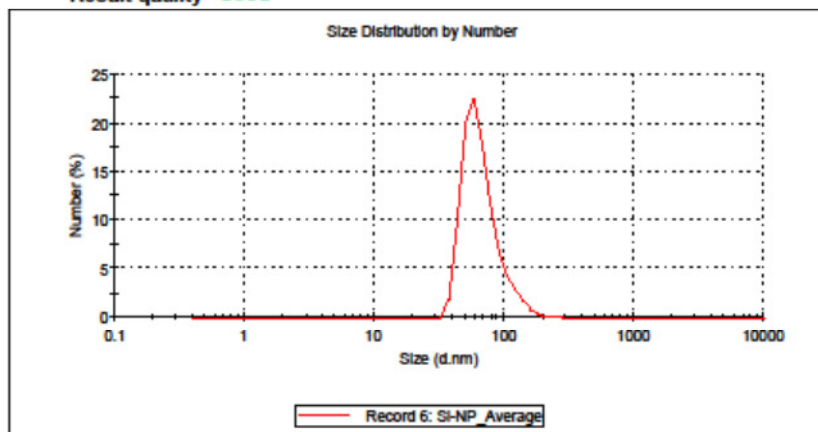
Cell Description: Disposable sizing cuvette

Attenuator: 1

#### Results

	Diam. (nm)	% Number	Width (nm)
Z-Average (d.nm): 151.3	Peak 1: 68.23	100.0	25.52
Pdl: 0.203	Peak 2: 0.000	0.0	0.000
Intercept: 0.718	Peak 3: 0.000	0.0	0.000

Result quality **Good**





## 9.7 DLS von ungemahlenem Si/PANI-Komposit

### Size Distribution Report by Number

v2.2



#### Sample Details

Sample Name: Si-PANI-Dispersion average

SOP Name: mansettings.nano

General Notes: Average result created from record number(s): 1 2 3 4 5 6

File Name: Si-PANI-Dispersion.dts	Dispersant Name: Ethanol
Record Number: 7	Dispersant Rt: 1.364
Material Rt: 3.50	Viscosity (cP): 1.2000
Material Absorbion: 0.010	Measurement Date and Time: 20 April 2011 15:26:23

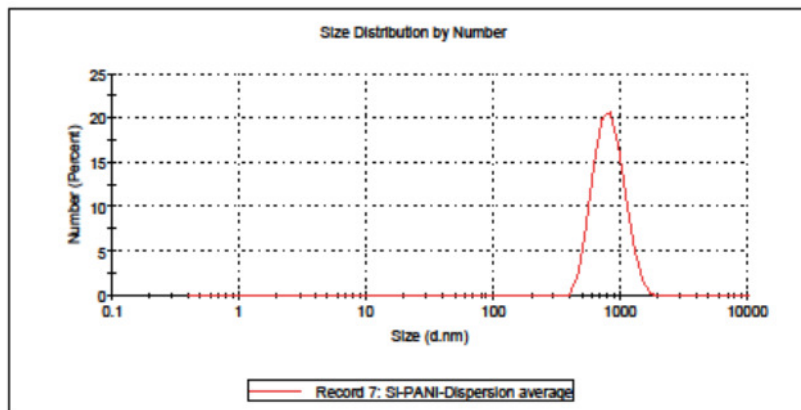
#### System

Temperature (°C): 20.0	Duration Used (s): 70
Count Rate (kcps): 155.3	Measurement Position (mm): 0.65
Cell Description: Disposable sizing cuvette	Attenuator: 4

#### Results

	Size (d.n...	% Number:	St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 918.8	Peak 1: 831.6	100.0	225.0
Pdl: 0.232	Peak 2: 0.000	0.0	0.000
Intercept: 0.848	Peak 3: 0.000	0.0	0.000

Result quality **Refer to quality report**



## 9.8 DLS von gemahlenen Si/PANI-Komposit (0,3 mm Kugel)

### Size Distribution Report by Number v2.0

Malvern Instruments Ltd - © Copyright 2008



#### Sample Details

Sample Name: si-pani-gemahlen ende

SOP Name: mansettings.nano

General Notes: Average result created from record number(s): 1 4 5 6 7 8 9 10

File Name: si-pani-gemahlen.dts

Dispersant Name: Ethanol

Record Number: 12

Dispersant RI: 1,364

Material RI: 3,50

Viscosity (cP): 1,2000

Material Absorbance: 0,01

Measurement Date and Time: Montag, 9. Mai 2011 13:3...

#### System

Temperature (°C): 20,0

Duration Used (s): 60

Count Rate (kcps): 270,8

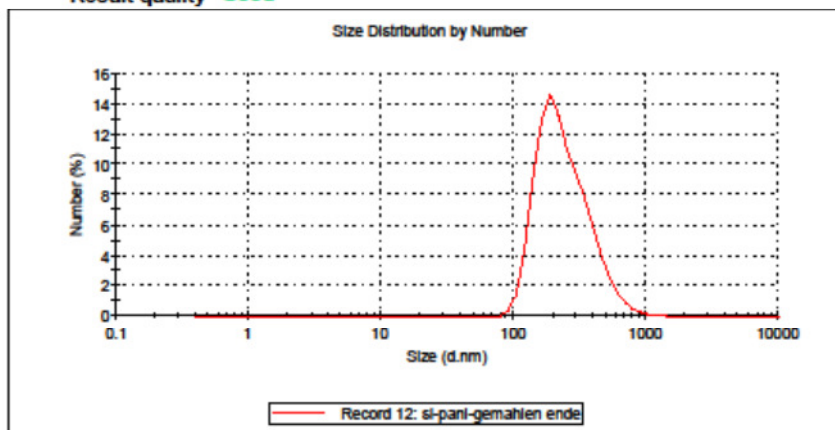
Measurement Position (mm): 4,65

Cell Description: Disposable sizing cuvette

Attenuator: 6

#### Results

	Diam. (nm)	% Number	Width (nm)
<b>Z-Average (d.nm):</b> 358,8	<b>Peak 1:</b> 258,7	100,0	131,8
<b>Pdl:</b> 0,183	<b>Peak 2:</b> 4821	0,0	944,5
<b>Intercept:</b> 0,899	<b>Peak 3:</b> 0,000	0,0	0,000
<b>Result quality</b> Good			



## 9.9 DLS von gemahlen Si/PANI-Komposit (0,1 mm Kugeln)

### Size Distribution Report by Number

v2.0



Malvern Instruments Ltd - © Copyright 2008

#### Sample Details

Sample Name: pani-si-0,1 filtriert 0,45µm average

SOP Name: mansettings.nano

General Notes: Average result created from record number(s): 13 14 15

File Name:	PANI-Si-0,1.dts	Dispersant Name:	Ethanol
Record Number:	17	Dispersant RI:	1,364
Material RI:	3,50	Viscosity (cP):	1,2000
Material Absorbion:	0,01	Measurement Date and Time:	Donnerstag, 19. Mai 2011...

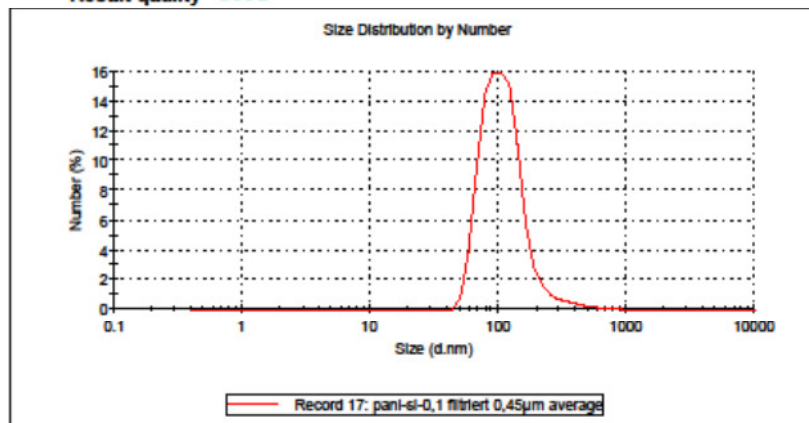
#### System

Temperature (°C):	20,0	Duration Used (s):	60
Count Rate (kcps):	299,0	Measurement Position (mm):	4,65
Cell Description:	Disposable sizing cuvette	Attenuator:	10

#### Results

	Diam. (nm)	% Number	Width (nm)
<b>Z-Average (d.nm):</b> 277,5	Peak 1: 116,8	100,0	63,52
<b>Pdl:</b> 0,213	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
<b>Intercept:</b> 0,437	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality **Good**



## 9.10 DLS von gemahlen Si/PANI-Komposit (0,05 mm Kugeln)

### Size Distribution Report by Number

v2.0



Malvern Instruments Ltd - © Copyright 2008

#### Sample Details

Sample Name: pani-si-0,05 filtriert 0,2µm average

SOP Name: mansettings.nano

General Notes: Average result created from record number(s): 23 24 25 26 27

File Name:	PANI-Si-0,1.dts	Dispersant Name:	Ethanol
Record Number:	28	Dispersant RI:	1,384
Material RI:	3,50	Viscosity (cP):	1,2000
Material Absorbion:	0,01	Measurement Date and Time:	Donnerstag, 19. Mai 2011...

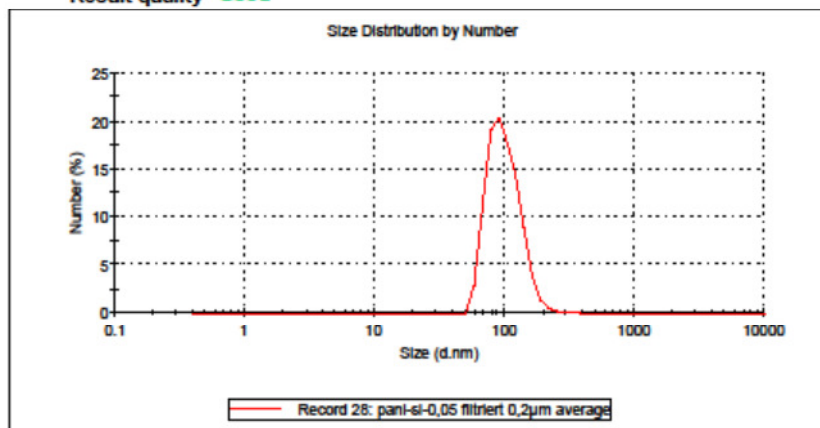
#### System

Temperature (°C):	20,0	Duration Used (s):	60
Count Rate (kcps):	271,0	Measurement Position (mm):	4,85
Cell Description:	Glass cuvette with round...	Attenuator:	11

#### Results

	Diam. (nm)	% Number	Width (nm)
<b>Z-Average (d.nm):</b> 155,5	<b>Peak 1:</b> 102,3	100,0	31,28
<b>Pdl:</b> 0,128	<b>Peak 2:</b> 0,000	0,0	0,000
<b>Intercept:</b> 0,576	<b>Peak 3:</b> 0,000	0,0	0,000

Result quality **Good**



## 9.11 Elementaranalyse



Universität Duisburg – Essen  
Fakultät für Chemie  
Institut für Anorganische Chemie  
Prof. Dr. Matthias Epple  
Labor für Mikroanalytik und Thermoanalyse  
[http://www.uni-due.de/chemie/ak\\_epple/](http://www.uni-due.de/chemie/ak_epple/)

### Prüfbericht

S. 1/1

Auftraggeber:

Name:

Arbeitskreis:

Telefon:

Anschrift:

K. Brauner / V. Hiltkamp  
Universitätsstr. 2,5  
47057 Essen  
Gebäude 807 800 D47  
Telefon: 0201/165-2381

Auftragsnummer:

0411-008

PYR 1

Zu prüfende Elemente	Verfahren	Messwerte		Einheit	Auflösungsverfahren
C	HM-EA 001	56,56	56,54	%	/
S	"	2,10	1,93	%	
X O	EA	4,86	4,77	%	
Bemerkungen: Feststoffzusatz V205 für C/S-Analyse					

\* Das Analysenverfahren für dieses Element ist nicht akkreditiert.

Eingangsdatum:

Bearbeitungsdatum: von - bis

Ausgangsdatum:

Unterschrift: QM/Stellvertreter

5.4.11

6.4.11 - 7.4.11

7.4.11

Brauner

Feststoffzusatz  
47057 Duisburg  
Tel.: (0203) 374-0  
Fax: (0203) 374 3333  
Nachbrennkosten  
Gefahrstoffangabe

Universitätsstr. 2  
47057 Essen  
Tel.: (0201) 165-1  
Fax: (0201) 165 2151  
Nachbrennkosten  
Gefahrstoffangabe

Universität Duisburg-Essen  
Konto 269 803  
Sparkasse Essen  
BLZ 300 501 05  
IFAN0640 8605 0105 000 269 803  
SWIFT: BKSS33XXX

Geldscheine und Banknoten  
Duisburg, 0101 Postfach, Universität Duisburg-Essen  
Postfach 101, 47057 Essen  
Sparkasse Essen, Bf. Platz  
U. Südport 111, 47057 Essen  
Fam. 01, 02, 03, 04  
Bus 01, 02, 03, 04

[www.uni-due.de](http://www.uni-due.de)

Bei Zahlungen zugunsten von Dritteinheitenprojekten ist unbedingt die im jeweiligen Vertrag oder der jeweiligen Rechnung genannte Kontoverbindung zu wählen, da hier für unterschiedliche Zwecke unterschiedliche Konten geführt werden.

## Danksagung

Ich möchte mich als erstes ganz herzlich bei meiner Familie, insbesondere bei Margot, Kalle und Sören bedanken, die mir immer den Rücken stärken und niemals von meiner Seite weichen werden.

Ein besonderer Dank gilt des weiteren Christof Schulz und Hartmut Wiggers für die Betreuung meiner Dissertation und die stets konstruktive Kritik.

Lieber Sebastian, Dir Danke ich vor allem für Deine mentale Unterstützung bei der Korrektur von Herzen.

Ich danke Alice Sandmann für die DLS Messungen und die lange Freundschaft. Danke an Aldi (Jörg) für die Hilfestellung bei allen handwerklichen Aufgaben und die Freitagscomedy;). Danke an Beate Endres für die BET Messungen und den Beistand im Labor. Natürlich danke ich auch Natascha und Birgit für ein stets offenes Ohr und die liebevolle Fürsorge.

Ich danke meinen Kollegen und Kolleginnen Nils, Ali, Adrian, sowie NoorAshrina Hamid für die XRD Messungen, Sonja Hartner für die Impedanzmessungen und Helge Grimm für die TEM Aufnahmen. Ich danke Martin, Sebastian, Philip, Christian, Dennis und den anderen, die mir im Moment vielleicht entfallen sind, für die allmorgendliche Kaffeerrunde. Des Weiteren gilt mein Dank Kadijeh und Yeewa, mit denen ich mir das Büro teilen durfte und so mein Englisch aufbessern konnte.

Ein zusätzlicher Dank an alle anderen IVG Mitarbeiter, die mich in der täglichen Arbeit unterstützt haben, die ich der Menge halber aber nicht aufzähle und den HiWis, die mich während meiner Promotion begleitet haben.

Ebenso danke ich Jens Theis für die FTIR Messungen und Ralf Theißmann für die HRTEM Aufnahmen. Und selbstverständlich Sebastian Wennig und Sascha Dobrolowny für die elektrochemische Charakterisierung am ZBT, sowie Juan Pablo Badillo für die Charakterisierungen am MEET.

## Publikationen

Kummer, Malin; Badillo, J. P.; Schmitz, A.; Bremes, H.-G.; Winter, M.; Schulz, Christof; Wiggers, Hartmut:

Silicon/Polyaniline Nanocomposites as Anode Material for Lithium Ion Batteries.

In: Journal of the Electrochemical Society Jg. 161 (2014) ; Nr. 1 , S. A40 - A45

ISSN: 1945-7111 0013-4651

Meseth, Martin; Kunert, Bernd Christian; Bitzer, Lucas; Kunze, Frederik; Meyer, Sebastian; Kiefer, Fabian; Dehnen, Martin; Orthner, Hans; Petermann, Nils; Kummer, Malin; Wiggers, Hartmut; Harder, Nils-Peter; Benson, Niels; Schmechel, Roland:

Excimer laser doping using highly doped silicon nanoparticles.

In: Physica Status Solidi: A - Applications and Materials Science Jg. 210 (2013) ; Nr. 11 , S. 2456 - 2462

ISSN: 1521-396X 1862-6319

# Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.